

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет біотехнології і біотехніки

Кафедра екобіотехнології та біоенергетики

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Євгеній КУЗЬМІНСЬКИЙ

«__» _____ 2020 р.

Дипломна робота

на здобуття ступеня бакалавра

**за освітньо-професійною програмою «Екологічна біотехнологія та
біоенергетика»**

спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія»

**на тему: «Інтенсифікація очищення стічних вод целюлозно-паперових
підприємств на основі біосорбційних властивостей активного мулу»**

Виконала:

студентка IV курсу, групи БЕ-61

Котул Вікторія Володимирівна _____

Керівник:

Проф., д.т.н.

Саблій Лариса Андріївна _____

Рецензент

к.б.н., с.н.с.

Клочко Віталій Вікторович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студентка _____

Київ – 2020 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет біотехнології і біотехніки

Кафедра екобіотехнології та біоенергетики

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – **162 «Біотехнологія та біоінженерія»**

Освітньо-професійна програма «Екологічна біотехнологія та біоенергетика»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Євгеній КУЗЬМІНСЬКИЙ

«___» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Котул Вікторії Володимирівні

1. Тема роботи «Інтенсифікація очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств на основі біосорбційних властивостей активного мулу», керівник роботи Саблій Лариса Андріївна, д.т.н., професор, затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи: об'єкт дослідження – процеси адсорбційного очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств активним мулом. Предмет дослідження – ефекти очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних речовин за показником ХСК методом адсорбції з використанням активного мулу та активованого вугілля.

4. Зміст роботи: Перелік скорочень, Вступ, Розділ 1 Аналіз літератури щодо проблеми очищення стічних вод картонно-паперових фабрик, Розділ 2 Методи і методики досліджень, Розділ 3 Результати досліджень ефективності очищення стічних вод картонно-паперової фабрики з використанням методу адсорбції, Розділ 4 Охорона праці, Висновки, Список використаних джерел.

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо) 3 плакати формату А1 («Результати досліджень видового складу мікроорганізмів та характеристик активного мулу», «Результати досліджень ефективності використання активного мулу для очищення стічних вод від органічних забруднюючих речовин», «Порівняння результатів ефективності

очищення стічних вод з використанням активного мулу та активованого вугілля»)

6. Дата видачі завдання _____

Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання дипломної роботи | Термін виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|---|--------------------------------|----------|
| 1 | Проведення дослідницьких робіт | 10.02 – 12.03 | |
| 2 | Пошук літературних джерел за темою | 10.02 – 20.03 | |
| 3 | Складання плану написання дипломної роботи | 25.02 – 01.03 | |
| 5 | Проведення аналізу літературних джерел | 21.03 – 20.04 | |
| 4 | Оформлення проведених досліджень | 21.04 – 05.05 | |
| 6 | Подання пояснювальної записки науковому керівнику | 06.05 – 20.05 | |
| 7 | Виправлення недоліків | 21.05 – 25.05 | |
| 8 | Підготовка матеріалів для захисту роботи: презентації, плакатів, тезисів доповіді | 26.05 – 29.05 | |
| 9 | Подання роботи на плагіат | 30.05 – 31.05 | |
| 10 | Відправлення роботи рецензенту | 01.06 – 09.06 | |
| 11 | Ознайомлення з рецензією та завершення підготовки до захисту | 09.06 – 14.06 | |

Студент

Вікторія КОТУЛ

Керівник

Лариса САБЛІЙ

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 77 с., 18 рис., 12 табл., 50 посилань.

В дипломній роботі було проведено дослідження процесу інтенсифікації очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств за рахунок впровадження попередньої біосорбції у первинному відстійнику. В проекті обґрунтовано вибір матеріалу для сорбції – надлишковий активний мул, який є конкурентноспроможним до промислових адсорбентів. Описано вихідні дані стічних вод підприємств, наведені технології очистки даного виду стоків, запропоновані локальні схеми попередньої очистки стічних вод, обрано схему з відстійником, що містить камеру біосорбції. Також було вказано сорбційні властивості активного мулу, описано методи і методики досліджень активного мулу, наведено й описано модельну установку для камери біосорбції, розраховано ефективність процесу видалення органічних забруднювачів із стічних вод з використанням активного мулу та активованого вугілля. Здійснено порівняння двох адсорбентів, досліджено оптимальні режими сорбції та дозу активного мулу, вказані параметри контролю етапів процесу дослідження, необхідні для забезпечення охорони праці.

Біосорбція; активний мул; адсорбент; стічні води; ХСК; целюлоза; попереднє очищення стічних вод

ANNOTATION

Explanatory note: 77 pages, 18 figures, 12 tables, 50 references.

In the thesis, the process of intensification of wastewater treatment of pulp and paper plants through the introduction of pre-biosorption in the primary settling tank was studied. The project substantiates the choice of material for sorption - excess activated sludge, which is competitive with industrial adsorbents. The initial characteristics of wastewater of pulp and paper plants and treatment technologies of this kind of sewage was described, local schemes of preliminary water treatment was also offered. Then the scheme with a settler containing the biosorption chamber was chosen. The sorption properties of activated sludge were also indicated, the methods and techniques of activated sludge research were described, the model installation for the biosorption chamber was given and described. The research contain calculation of the efficiency of the process by removing organic wastewater contaminants with activated sludge and activated carbon. Practical section also contain a comparison of two adsorbents , selection of optimal sorption regimes and sludge dose, indication the control parameters of the research process stages necessary for labor protection.

Biosorption; activated sludge; adsorbent; wastewater; COD; cellulose; preliminary wastewater treatment.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| Перелік скорочень..... | 8 |
| Вступ..... | 9 |
| Розділ 1. Аналіз літератури щодо проблеми очищення стічних вод картонно-паперових фабрик | 12 |
| 1.1 Характеристика стічних вод картонно-паперової фабрики..... | 12 |
| 1.2 Методи і технології очищення стічних вод картонно-паперових фабрик 17 | |
| 1.3 Використання сорбційних методів для очищення стічних вод..... | 24 |
| Висновки до першого розділу | 41 |
| Розділ 2. Методи і методики досліджень..... | 42 |
| 2.1 Методика аналізу активного мулу | 42 |
| 2.2 Методика аналізу забруднюючих речовин, які містяться в стічних водах картонно-паперової фабрики..... | 46 |
| 2.3 Методика проведення досліджень щодо очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин з використанням в якості адсорбенту активного мулу | 47 |
| 2.4 Методика проведення досліджень щодо очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин з використанням в якості адсорбенту активованого вугілля..... | 49 |
| Висновки до другого розділу | 51 |
| Розділ 3. Результати досліджень ефективності очищення стічних вод картонно-паперової фабрики з використанням методу адсорбції | 52 |
| 3.1 Результати досліджень видового складу мікроорганізмів та характеристик активного мулу..... | 52 |
| 3.2 Результати досліджень ефективності використання активного мулу для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин | 55 |
| 3.3 Результати досліджень ефективності використання активованого вугілля для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики | 57 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.4 | Порівняння результатів, отриманих при використанні для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики як адсорбентів активного мулу та активованого вугілля | 58 |
| | Висновки до третього розділу | 62 |
| | Розділ 4. Охорона праці при науково-дослідних роботах | 63 |
| 4.1 | Загальні вимоги техніки безпеки при проведенні дослідних робіт в лабораторії..... | 63 |
| 4.2 | Умови безпечного виконання гідрохімічного аналізу активного мулу .. | 66 |
| 4.3 | Пожежна безпека та електробезпека | 69 |
| | Висновки..... | 71 |
| | Список використаних джерел..... | 72 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ОГА - Органічні галогеніди, що здатні адсорбуватися

ТМВ - Термомеханічне варіння

БСК – Біохімічне споживання кисню

ХСК – Хімічне споживання кисню

DAF - Dissolved-air-flotation

AS - Activated sludge

ASB - Aerated stabilization basin

FSB - Facultative stabilization basin

MBR - Мембранний біореактор

UASB - Upflow anaerobic sludge blanket digestion

ABR - Anaerobic bioreactor

UAF - Up-flow anaerobic filter

AB – Активоване вугілля

AM – Активний мул

ЗІЗ – Засоби індивідуального захисту

ВСТУП

Проблема збереження та раціонального користування водними ресурсами залишається актуальною в умовах сучасності. Промислові підприємства використовують для своєї роботи значні об'єми прісної води і досить часто вода навіть після очисних споруд не повертається у початковий стан. Частина підприємств нехтує системою попередньої очистки, що знижує ефективність біологічної стадії, а це призводить до скиду у водойми стічної води з перевищенням нормативних показників її якості. Будівництво додаткових капітальних споруд, капіталовкладення на реагенти, витрати на знешкодження відпрацьованих матеріалів, можливість суміщення з очисними системами міста, сплачуючи штрафи за перевищення норм, забруднення атмосфери – основні причини, що зупиняють виробників стічних вод від впровадження попередньої очистки. В рамках даної роботи, було розглянуто целюлозно-паперове підприємство та його стічну воду.

Не менш важливою проблемою є обробка та утилізація мулових осадів. В даний час досі не запропонований ефективний спосіб використання необробленого відпрацьованого активного мулу в якості сировини для отримання сорбенту. Запропонований в дипломній роботі метод позитивно відрізняється від відомих аналогів, перш за все, за вартісними і технологічними характеристиками. Представлена робота вирішує описані проблеми та присвячена розробці й впровадженню технології обробки стічних вод перед стадією біологічного очищення, з метою поліпшення процесу видалення органічних забруднювачів на основі сорбції матеріалом з відпрацьованого активного мулу.

Мета роботи – вибір раціонального і ефективного адсорбенту для попереднього очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств методом адсорбції на основі визначення ефектів очищення за ХСК при використанні різних видів адсорбентів – активного мулу та активованого вугілля.

Поставлена мета визначила постановку наступних завдань:

- провести аналіз літературних джерел щодо очищення стічних вод від різних забруднюючих речовин методом адсорбції для проведення експериментальних досліджень по розробці ефективної, економічної, надійної в експлуатації технології попереднього очищення стічних вод;
- встановити можливість використання сорбційного методу та різних адсорбентів для попереднього очищення стічних вод до біологічної стадії;
- дослідити можливість використання активного мулу в якості сорбційного матеріалу на противагу традиційному адсорбенту – активованому вугіллю;
- дослідити характеристики активного мулу, проби якого відібрані на очисних спорудах міста Києва для встановлення можливості його використання в якості адсорбенту;
- дослідити ефекти очищення стічних вод на прикладі стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних сполук за показником ХСК з використанням методу адсорбції з різними видами адсорбентів – активним мулом і активованим вугіллям, для розробки технологічних параметрів очищення стічних вод із застосуванням методу адсорбції.

Методи дослідження. Дослідження показників стічних вод виконували з використанням методів спектроскопії, потенціометрії, титрування, гравіметричного методу. Дослідження змін параметрів активного мулу (доза активного мулу, муловий індекс, якісна оцінка) проводили гравіметричним методом та мікроскопуванням.

Об'єкт дослідження – процеси адсорбційного очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств активним мулом.

Предмет дослідження – ефекти очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних речовин за показником ХСК методом адсорбції з використанням активного мулу та активованого вугілля.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше встановлено ефективність використання активного мулу як адсорбенту для попереднього

очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних речовин за показником ХСК.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці технології попереднього очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних речовин з використанням в якості адсорбенту активного мулу, встановленні технологічних параметрів процесу попереднього адсорбційного очищення. Використання надлишкового активного мулу, який є продуктом біологічного очищення, в якості адсорбенту дозволить ефективно очищати стічні води від органічних речовин, економити кошти на додаткові хімічні реагенти або традиційні адсорбенти на стадії попереднього очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств і інтенсифікувати подальше біологічне очищення за рахунок зменшення показника ХСК стічних вод на вході в аеротенки.

Ключові слова: біосорбція; активний мул; адсорбент; стічні води; ХСК; целюлоза; попереднє очищення стічних вод.

Публікації:

Котул В.В., Саблій Л.А. Інтенсифікація очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств на основі біосорбційних властивостей активного мулу / «Біотехнологія ХХІ століття»: матеріали XIV Всеукраїнської науковопрактичної конференції [Текст] / Міністерство освіти і науки України, КПІ ім. Ігоря Сікорського, Національна академія наук України, Інститут клітинної біології та генетичної інженерії – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2020. – 150 с.

Котул В.В., Саблій Л.А. Використання активного мулу в якості сорбенту для очистки стічних вод целюлозо-паперових / Матеріали ХХІ Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство»/ Укладач Д. Е. Бенатов. — К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2020. — 45-47 .

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ЩОДО ПРОБЛЕМИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КАРТОННО-ПАПЕРОВИХ ФАБРИК

1.1 Характеристика стічних вод картонно-паперової фабрики

Стічні води, що утворюються на промислових підприємствах, мають значний вплив на навколишнє середовище [1]. Целюлозно-паперова промисловість – це великий споживач прісної води та масштабне джерело стічних вод, що утворюються на різних етапах целюлозно-паперового виробництва. Стічні води, що утворюються, згубно впливають на навколишнє середовище та становлять серйозну загрозу для дикої природи та життя людини. Галузь виробляє третю за величиною кількість стічних вод після металургії та хімічної промисловості. Промислові стоки містять різноманітні органічні та неорганічні забруднення, які здебільшого складаються з дубильних речовин, лігніну, смол та сполук хлору. ХСК, загальна кількість завислих речовин, сполуки азоту та органічні галогеніди, що здатні адсорбуватися (ОГА) – основні забруднення, які слід видалити та/або мінімізувати в очисних спорудах за допомогою низки процесів очищення води [2].

Перший момент, який слід підкреслити, полягає в тому, що характеристики стічних вод сильно варіюються, особливо порівнюючи стічну воду після однієї операції, наприклад, з виробництва сирової целюлози та іншої - відбілювання паперу. Велика частина спостережуваних змін може пояснюватися різними характеристиками потоків стічних вод, що утворюються в результаті певних видів процесів варіння целюлози, відбілювання або виготовлення паперу [1].

Стічні води утворюються в процесах термообробки деревини або виготовлення стружки, виробництва і відбілювання целюлози, виробництва паперу та переробки волокон. Усі ці процеси є споживачами прісної води та виробниками великого обсягу стічних вод. Процеси виробництва целюлози та виготовлення паперу поділяють на чотири основні групи, за видом впливу: механічний; хімічний; хіміко-механічний і термомеханічний тип обробки.

Утворені стічні води мають різні концентрації та види забруднень. Величина викидів парникових газів залежить також від концентрації органічних речовин у стічних водах, робочої температури реактора, типу очисних процесів та ефективності видалення забруднюючих речовин.

Перший процес – миття кори, утворює перший вид стоків. Оскільки процес видалення кори проходить при підвищених температурах і має назву термомеханічне варіння - ТМВ, то беруть участь головним чином механічні процеси. Отже, рівні забруднення, що утворюються в результаті, відносно низькі в порівнянні з іншими потоками стічних вод [1]. Коровмісні стічні води містять частинки кори, що виносяться стічною водою, становлять від 12 до 14 % від початкової ваги необробленої деревини. Їх хімічний склад при цьому має значні відмінності від деревини. У корі дерев міститься менше целюлози, пентозанів і лігніну, але значно більше золи та речовин, що добре розчиняються в гарячій воді. До складу кори входить велика кількість пектинів, а також речовин, що володіють дубильними властивостями, пігментів тощо. Тому коровмісні стічні води мають низьку прозорість, високий показник БСК і легко піддаються окисненню [3].

В наступному процесі — крафт-варці, утворюється другий вид стоків. Оскільки крафт-варіння може включати солубілізацію приблизно від 30 до 60% твердої маси, в залежності від цілей виробника, легко зрозуміти, чому крафт-варіння є джерелом сильно забруднених стічних вод, у порівнянні з першим типом стоків. Рідка фаза — чорний луг, що залишилася після процесу варіння крафт-паперу багата побічними продуктами лігніну, а також певним лугом, сульфатом натрію і милами смоляних та жирних кислот. Конденсат, зібраний під час випарної концентрації відпрацьованого варильного розчину, є основним джерелом токсичності та запаху, який необхідно надалі усунути [4].

Третій потік становлять лужні стічні води, які утворюються в процесі отримання розчинної форми целюлози та інших подібних напівфабрикатів. Сучасні способи отримання розчинних форм целюлози поділяються на: кислотний, інша назва – сульфітний, та лужний, інша назва — сульфатний [3].

Целюлозно-паперова промисловість в якості основної сировини використовує деревину дерев, що відносяться до класу хвойних рослин, проте сульфатний спосіб застосовується для переробки деревини та листяних порід, саме тому цей спосіб набув ширшого розповсюдження.

При сульфатному способі обробки деревини сировина обробляється за підвищених температури та тиску розчинами їдкого натру та сульфідіду натрію. Відмінною особливістю сульфатного способу виробництва є перехід у стічні води сірководневих сполук, що володіють стійким неприємним запахом: сірководню й сульфідів, метилмеркаптану (CH_3S), диметилсульфіду (CH_3SCH_3), диметилдисульфідіду ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$). Сульфатні стоки дають лужну реакцію середовища, значення рН якого знаходяться в межах 7,7-10. Особливо велику частку зі складу забруднюючих речовин стічних вод становить органічна речовина, близько 70%, що включає в основному лігніни, смоляні й жирні кислоти, також лактони. Ці органічні речовини складно піддаються розкладенню в природних умовах і утворюють великі об'єми колоїдних суспензій. Отже, третій потік утворюється в промивній, очисній і сушильній ділянках сульфатно-целюлозного виробництва, а також частково на ділянці регенерації сірки у виробництві сульфатної целюлози та має у своєму складі велику кількість розчиненої органіки. Такі властивості цієї стічної води, як її забрудненість і склад, визначаються кількістю відпрацьованого лугу, що потрапляє до стоків. Цей потік здебільшого складають комплексні сполуки на основі органіки: лігніни й речовини, що екстрагуються при обробці деревини варильним розчином під тиском і при високій температурі [3].

Наступний потік — це стічні води, що надходять з варильної й випарної ділянок сульфатно-целюлозного виробництва. Стоки складаються з комплексів, утворених органічними речовинами та сульфатними солями, отриманими при обробці варильним розчином, до складу якого може входити в різних варіаціях сірчана кислота, діоксид сірки, а так само гідросульфіти та сульфіти лужних і слаболужних металів.

Технологічна вода, що утворюється в процесі виготовлення паперу, становить п'ятий потік. В системі папероробної машини циркулює «біла вода», яка може містити різні добавки, включаючи мінеральні наповнювачі, такі як карбонат кальцію, глини й діоксид титану. Проклеювальні агенти, такі як каніфольні продукти, алкенілсукциновий ангідрид або алкілкетеновий димер, зазвичай додають в волокнисту суспензію в формі емульсій, проте не весь обсяг добавки залишається в паперовому продукті, частина його вимивається разом зі стоками [1].

Шостий потік утворюється зі стоків ділянок відбілювання і приготування білильного розчину. До нього входять видалені з целюлози органічні речовини, до яких відносяться воски, жири, смоли та пігментні речовини, окиснені гіпохлорити натрію або кальцію, що входять до складу білильного розчину.

Стічні води целюлозно-паперового комбінату містять ряд речовин, які важко розкладаються. Сполуки, особливо ті, які містять хлор (вимірюється параметром ОГА), важко розкладаються, оскільки вони містять хімічні структури, незвичайні за своєю природою, такі, які мають вуглець-хлор зв'язок. При відбілюванні целюлози хлор вступає в реакцію з лігніном, його похідними й іншими органічними речовинами, присутніми в целюлозі, утворюючи високотоксичні та важкорозчинні сполуки, такі як хлоровані лігносульфонові кислоти, хлоровані смоли, хлоровані феноли, гваякол, катехіни, бензальдегід, ванілін, сиринга-ванілін і хлорпропіогуайаколи. Особливо в кислих середовищах молекули лігніну схильні до самоконденсації, і згодом вони проявляють стійкість до деградації. Хлоролігніни в основному потрапляють в стоки лужної екстракції, яка є основним джерелом ОГА, ХСК, БСК і кольору. [5].

Сьомий потік стічної води утворюється зі стоків, що містять шлами та золу. Сьомий потік утворюється на різних стадіях целюлозно-паперового виробництва, і містить досить великі концентрації завислих речовин, що потрапляють при промиванні обладнання, з побутовими стоками та при підготовці приміщень виробничого характеру, а так само проммайданчиків.

В стічній воді целюлозно-паперового виробництва міститься велика кількість грубодисперсних речовин, колоїдних та менша частка розчинених речовин. До грубодисперсних належить частинки волокна, пігментні речовини й наповнювачі, клейові субстанції, лігнін і лігносульфонати, а також складові дерев'яної кори, не розчинні у воді. Розчинені речовини представлені вільним лугом, солями кислот, мурашиною кислотою, оцтовою кислотою тощо. Колоїдні частинки можуть бути представлені жирними та смоляними кислотами, стеринами, терпенами. Нерозчинна складова становить завислі речовини. Застосовувані в технології неорганічні сполуки безпосередньо становлять неорганічну складову забруднень. Це зазвичай сольові й лужні розчини, переважною часткою яких є карбонати, хлориди натрію, сульфати тощо. Стічні води з підприємств мають високу колірність, яка може доходити до 400 градусів за хромо-кобальтовою шкалою.

Хоча в більшості випадків токсичність низька, відходи від відбілювання целюлози характеризуються високими значеннями ХСК від 1000 до 7000 мг/дм³, низьким відношенням показників БСК₅/ХСК, що визначає можливість саме біологічної переробки стоків. Даний показник знаходиться в діапазоні від 0,02 до 0,07, тобто має значення менше граничного. БСК при цьому має значення близько 500 мг/дм³. Завислі речовини коливаються в діапазоні від 500 до 2000 мг/дм³ [6]. Отже, така характеристика стічних вод вимагає обов'язкової попередньої очистки, результатом якої є усунення колірності, зменшення загальної концентрації забруднень, які знаходяться в завислому стані, або колоїдних частинок. Попередня очистка може бути як фізико-хімічна так і біологічна, при чому остання знаходиться в стані впровадження та розробки.

Додаткове видалення фосфору та азоту з даних стоків, як правило, не потрібне, оскільки ці біогенні елементи стоків містяться в незначних концентраціях. Як приклад, маємо характеристику стічних вод від Понінківської картонно-паперової фабрики за 2020 рік, дані по забрудненням якої наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.1. Характеристика стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики за 2020 рік

| № | Показник | Одиниці виміру | Середнє значення |
|----|----------------------------|--------------------|------------------|
| 1 | pH | мг/дм ³ | 7,6 |
| 2 | Завислі речовини | мг/дм ³ | 2560 |
| 3 | Прокалені завислі речовини | мг/дм ³ | 964 |
| 4 | Сухий залишок | мг/дм ³ | 2180 |
| 5 | Прокалений залишок | мг/дм ³ | 758 |
| 6 | ХСК | мг/дм ³ | 2000 |
| 7 | БСК ₅ | мг/дм ³ | - |
| 8 | Азот амонійний | мг/дм ³ | - |
| 9 | Нітрити | мг/дм ³ | 0,004 |
| 10 | Нітрати | мг/дм ³ | 9,0 |
| 11 | Фостфати | мг/дм ³ | 0,4 |

1.2 Методи і технології очищення стічних вод картонно-паперових фабрик

Всі системи очищення стічних вод мають перед собою наступні три задачі: вони повинні видаляти завислі частинки зі стічних вод, розчинені забруднювачі та усувати токсичність забруднюючих речовин. Зазвичай це робиться у два етапи, починаючи з гравітаційного розділення, тобто первинної обробки, з використанням освітлювача або набору освітлювачів та вторинної обробки. У деяких випадках замість гравітаційного поділу фаз може використовуватися флотація. Наступним етапом є біологічна очистка стічних вод - вторинна обробка [1]. Якщо показники не досягнули нормативів скидів у природні водойми, то додають третій етап – доочищення.

1.2.1 Механічна очистка стічних вод

Використання первинної стадії є важливим для подальшого процесу очистки, адже дає можливість видалення зі стічних вод до 80% завислих речовин шляхом осадження у первинних відстійниках [7]. Первинне очищення стічних

вод позбавляє від частинок кори та волокон целюлози, здійснює часткове дезодорування з виділенням сульфідів натрію.

Для механічного очищення широко застосовують проціджування, відстоювання або фільтрацію. Цими методами видаляють в основному завислі речовини, причому на контактних освітлювачах ступінь очищення становить 98 - 99% [8].

Фізико-хімічні методи - це ультрафільтрація, флоатація, коагуляція, флокуляція, озонування, електроліз та ін. [9]. Серед них система флоатації з розрідженим повітрям – DAF (dissolved-air-flotation) є найбільш поширеною для промислових підприємств. Встановлено, що установки DAF є економічно ефективними для обробки великих потоків води, що містять завислі речовини від 300 до 5000 мг/дм³. Поєднання декількох блоків DAF можуть видаляти від 80 до 98% завислих речовин, а також широкий спектр забруднень, включаючи видалення колірності та ліпофільних екстрагованих речовин [1].

Хоча фізико-хімічні методи мають більшу ефективність видалення ніж відстоювання, їх використання в целюлозно-паперовій промисловості не є поширеним через високу вартість, яка є нерелевантною при відносно невеликих різницях ефективності очистки.

1.2.2 Біологічне очищення в аеротенках

Аеробне біологічне очищення стічних вод - найбільш поширена технологія, що застосовується на целюлозно-паперових фабриках, завдяки простоті експлуатації, а також відносно низьким капітальним та експлуатаційним витратам. Використання анаеробних процесів у целюлозно-паперовій промисловості не так поширене, проте, вони вже впроваджуються, особливо за кордоном, зважаючи на зменшення виходу мулу, відновлювану енергію у вигляді біогазу, менші потреби в площі та кількості об'єктів для доочищення до норм скидів у водойми [10]. Як аеробні, так і анаеробні процеси мають певні недоліки, які включають велику кількість осадів в аеробних

процесах та чутливість бактерій до токсичних речовин, як у аеробних, так і в анаеробних процесах.

Процеси: AS (Activated Sludge) – у звичайному аеротенку; ASB (Aerated Stabilization Basin) – у аерованій лагуні; FSB (Facultative Stabilization Basin) – у факультативній лагуні - найпоширеніші аеробні процеси через високий відсоток зниження показників ХСК, БСК та ОГА (органічні галогеніди, що здатні адсорбуватися). У процесі AS зниження указаних показників становило, відповідно, 70%, 90% та 60%, процес ASB може зменшити БСК - на 50%-70%, ХСК - на 30%-40%, а також ОГА - на 60% [11]. FSB-технологія здатна знизити БСК до 95% та ХСК - 62% [12]. Альтернативним процесом обробки в целюлозно-паперовій промисловості є процес в реакторі послідовного вивантаження – SBR, за допомогою якого видаляється до 77% БСК зі стічних вод. Вченими рекомендувалося використовувати SBR для очищення стічних вод замість AS через утворення меншого об'єму осадів, більш швидке органічне завантаження та кращі властивості осадів [13].

Можна також використовувати мембранний біореактор - MBR. Мембрани для мікрофільтрації або ультрафільтрації встановлюються для відділення активного мулу, технологія MBR запобігає процесу спухання активного мулу. Ефективність очищення з використанням MBR становить 80% за ХСК та 97% за БСК. Проте технологія має великі експлуатаційні витрати при регенерації мембран [14].

Для здійснення анаеробного процесу використовують реактор UASB (Upflow anaerobic sludge blanket digestion) – висхідного потоку, ABR (anaerobic bioreactor) – анаеробний біореактор та UAF (up-flow anaerobic filter) – анаеробний фільтр з висхідним потоком. UASB показали високу ефективність видалення ХСК - 79-82% та ОГА - 71-99%. Реактор UASB характеризується меншим споживанням енергії, а реактор з фіксованою плівкою має менші капітальні витрати, видалення забруднюючих речовин ABR було вищим під час очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств. UAF має ефективність видалення БСК на 70%, ХСК – 50% та ОГА - 88% [2].

Перевагою анаеробної обробки є те, що не потрібно платити за нагнітання повітря в систему аерації, кількість мулу, що утворюється, зазвичай менша, ніж при аеробній очистці. В анаеробних процесах утворюються біогази: метан і водень, вилучення та повторне використання їх як джерело енергії може забезпечити суттєві економічні вигоди для очисних споруд.

Невід'ємною проблемою, пов'язаною з анаеробними процесами, є ймовірність відновлення сульфат-іонів до інших сполук, таких як сульфіді або H_2S . Крім того, корозія бетону в реакторах є ще одним недоліком активності сульфатвідновлюючих бактерій. Одним з практичних способів вирішення цієї проблеми є обробка води або осаду на наступних аеробних стадіях очищення [1].

Для отримання переваг від різних процесів для очищення целюлозно-паперових стічних вод використовують комплексне очищення, що складається з комбінованих біологічних процесів, що працюють в різних умовах середовища (аеробних та анаеробних), або фізико-хімічних та біологічних процесів.

Комбінована система може являти собою поєднання двох фізико-хімічних процесів, фізико-хімічного та біологічного процесу, або двох біологічних процесів. Наприклад, використання біофільтра з подальшим ASB-реактором дозволяє отримати ефект видалення БСК - 82% [2].

Додавання аеробної обробки після анаеробного реактора UASB збільшило ефективність видалення БСК до 97%, тоді як лише анаеробний реактор міг знизити БСК до 83%. Згідно з цим дослідженням, експлуатаційні витрати до і після додавання UASB до процесу AS були зменшені приблизно на 50% внаслідок зменшення кількості добавок до поживних речовин, електроенергії та мулу [2]. Анаеробна стадія застосовується, тому що вона знижує показник БСК, не створюючи великої кількості побічного продукту - мулу. Подальша аеробна обробка розкладає побічні продукти анаеробної обробки та знижує БСК і видаляє, перетворює в менш токсичні форми небажані побічні продукти анаеробної обробки, такі як сульфіді [1].

Електрокоагуляцію можна використовувати в поєднанні з адсорбцією речовин на гранульованому активованому вугіллі. Було виявлено, що комбінація

є ефективною для зниження БСК та ХСК стічних вод паперової фабрики. Також успішна інтеграція відбувається на прикладі аеробної обробки з подальшою коагуляцією. Аеробне очищення стічних вод, як правило, розглядається як необхідний крок для економічно ефективного досягнення норм скиду у водойми, але для досягнення показників скидів у рибогосподарські водойми після аеробної стадії можуть знадобитися хімічні добавки. Наприклад, використання сульфату алюмінію в якості коагулянту.

1.2.3. Технології третинної обробки – доочистки стічних вод

На целюлозно-паперових комбінатах процес третинної обробки мало застосовують, проте інколи можуть бути використані для додаткового доочищення стоків методи коагуляції та флокуляції.

Також можливий варіант застосування хімічного осадження сірчаною кислотою з подальшим озонуванням для очищення стоків целюлозно-паперових заводів з великим вмістом забруднювачів з великою молекулярною масою. Цей процес видаляє 96% колірності та 60-70% БСК [15]. Обробка озоном дозволяє дезінфікувати воду і видалити колір. Також озон може перетворювати залишкові речовини після анаеробної обробки в окислені форми, які з меншою ймовірністю сприяють появі запахів або зниженню рівня кисню у природних водоймах, до яких робиться скид. Крім того, реалізація технології досить проста та поширена в процесах доочищення целюлозно-паперових фабрик, особливо за кордоном. Окиснення озоном в якості окремої технології можна вважати неекономічним через великий обсяг стоків на целюлозно-паперових комбінатах. Порівняти ефективність очищення за оглянутими раніше критеріями та обрати технологію можна за допомогою таблиці 1.2 [2].

Таблиця 1.2 Порівняння ефективності видалення забруднюючих речовин при застосуванні різних біологічних методів очистки стічних вод

| Технологія очистки | Ефективність видалення забруднюючих речовин, %, за показником | | | |
|------------------------|---|-------|-----|---------------------------|
| | ХСК | БСК | ОГА | Інші |
| AS | 74 - 95 | 90 | 60 | Колір – 40 Лігнін - 36 |
| ASB | 30-40 | 50-70 | 60 | - |
| FSB | 62 | 95 | 51 | - |
| MBR | 80 | 97 | - | ЗР- 90 |
| UASB | 79-82 | - | - | Сульфати-73 ЗР-90 |
| UAF | 50 | - | 88 | - |
| ABR | 88 | 95 | 67 | Лігнін-86 Фенол-63 |
| AS+UASB | 72 | 97 | - | Колір - 57 |
| AS+UASB+O ₃ | 83 | 98 | - | Колір - 95 |

Принципові схеми очищення стічної води паперово-целюлозних виробництв наведені на рис. 1. [3, 16] Схеми включають наступні етапи: освітлення стічної води у первинному відстійнику, віддувка токсичних газів, нейтралізація реакції середовища та додавання солей азоту і фосфору, біоокиснення в аеротенку, осадження активного мулу у вторинному відстійнику, регенерація активного мулу і його повернення в аеротенк. Друга схема включає також регенерацію осаду в усереднювач, як спосіб підвищення ефективності його роботи, без рециркуляції БСК₅ знижується на 10%, з нею на 20%.

На основі проаналізованої літератури було обрано схему II з поправкою у вигляді модифікованого радіального відстійника. В центрі його робиться камера для змішування СВ з активним мулом і біосорбції. В периферійному відділенні – відстійник. В ньому буде видалятися АМ з адсорбованими забрудненнями наобробку осадів. В камеру подається лише надлишковий АМ без додавання флокулянтів [17]. Дана схема, без камери біосорбції, може очистити вихідні стоки з ефективністю до 92%.

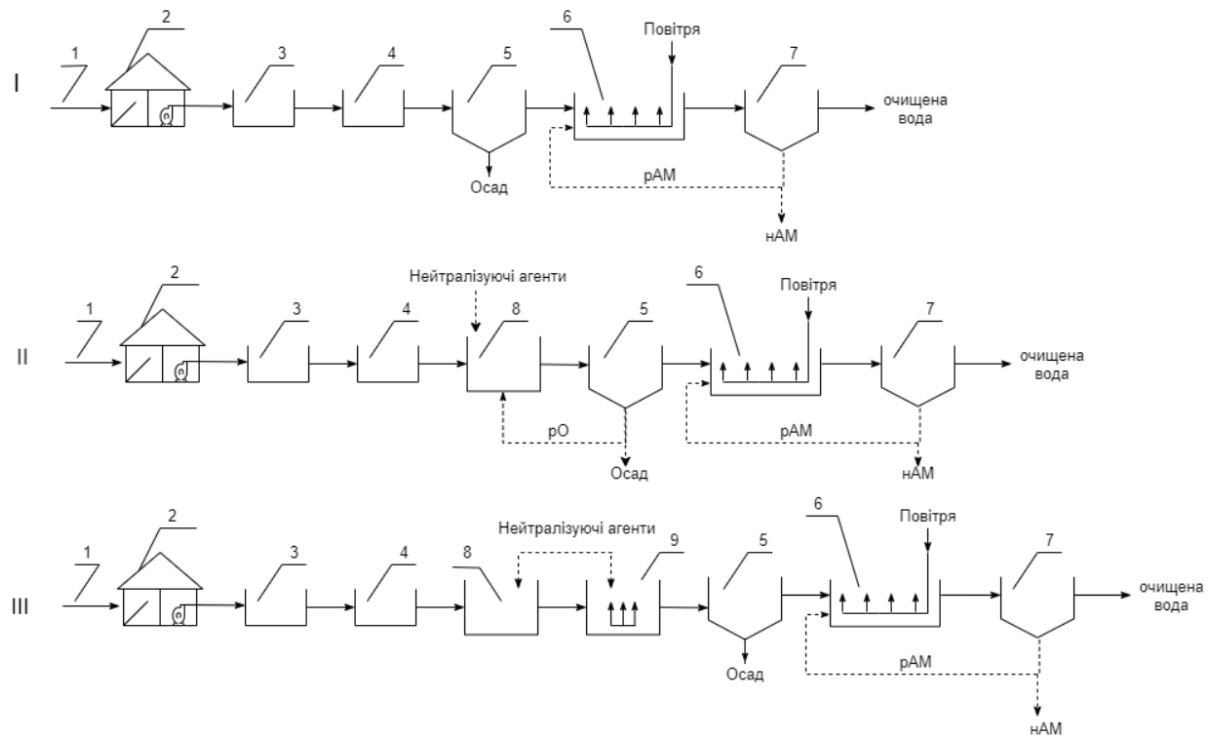


Рис. 1.1. Приклади схем очищення промислових стоків целюлозно-паперових фабрик: 1 - підведення стічних вод; 2-насосна станція; 3- приймальна камера;

4-решітки; 5 – первинний відстійник; 6 - аеротенк; 7 - вторинний відстійник; 8 – усереднювач; 9 – предаератор; pAM – рециркуляційний активний мул; nAM – надлишковий активний мул;

pO – рециркуляція осаду

Завдання стоїть у використанні такої попередньої очистки для того, щоб зменшити вплив забруднюючих речовин на активний мул аеротенків. Попередня очистка може бути фізико-хімічною з метою зниження кольоровості стічної води і зниження вмісту завислих речовин; вона проводиться у первинному відстійнику з камерою для біосорбції 5, рис. 1.2. Найактивніше знижує колірність стоків целюлозно-паперових виробництв адсорбент на основі активованого вугілля, проте у дослідях, наведених у наступних розділах, було показано, що надлишковий активний мул може замінити даний адсорбент навіть з більшою ефективністю.

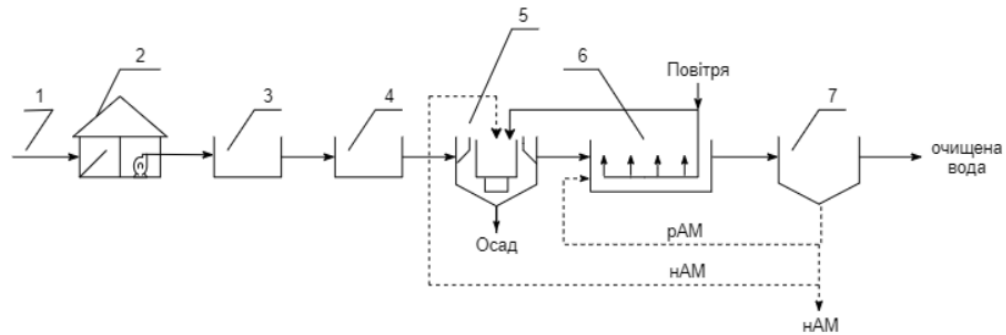


Рис.1.2. Технологія очищення стічних вод з біосорбцією:

1 - підведення стічних вод; 2-насосна станція; 3- приймальна камера;
4 – решітки; 5 – первинний відстійник з камерою біосорбції; 6 – аеротенк;
7 - вторинний відстійник; 8 – усереднювач; 9 – предаератор; рАМ –
рециркуляційний активний мул; нАМ – надлишковий активний мул;

1.3 Використання сорбційних методів для очищення стічних вод

Фізико-хімічне очищення стічних вод складається з великої кількості різноманітних способів, які використовуються як самостійно, так і в комбінації з механічними, біологічними та хімічними методами очищення. Таке очищення забезпечує видалення суспендованих частинок і розчинених домішок. До основних методів фізико-хімічної очистки стічних вод можна віднести коагуляцію та флокуляцію; сорбцію; флотацію; екстракцію, а також іонний обмін.

Сорбція є найбільш ефективним методом глибокого очищення від органічних речовин в стічних водах підприємств целюлозно-паперової, хімічної, текстильної та інших галузей промисловості. Сорбційне очищення використовують не тільки самостійно, але і в поєднанні з біологічним очищенням. До переваг методу можна віднести можливість адсорбції речовин, які знаходяться в багатокомпонентних сумішах, а також високу ефективність очищення. Методом сорбції видаляють зі стічних вод цінні розчинені речовини (фенол, миш'як, сірководень), які надалі виділяють у процесі десорбції, а очищені стічні води використовують в системах оборотного водопостачання. Сорбційне

очищення рекомендують для стічних вод, які містять органічні сполуки (ароматичні, аліфатичні, барвники), слабкі електроліти, неелектроліти [18]. Недоліками даного методу є такі: дороговизна та дефіцитність сорбентів; природні сорбенти можуть бути застосовані для обмеженого кола домішок та їх концентрацій; громіздкість обладнання; велика витрата реагентів для регенерації сорбентів; утворення вторинних відходів, що вимагають додаткової обробки.

Адсорбцією називають процес поглинання речовини з суміші парів, газів або розчинів поверхнею або об'ємом пор твердого тіла - адсорбенту. Речовина, що поглинається та знаходиться в розчині чи об'ємній фазі, називається сорбатом (сорбтивом, адсорбтивом, адсорбатом). Адсорбент (сорбент) – це поглинаюча рідина чи тверде тіло, що здатне вбирати суміш газів, парів та розчинених речовин.

Адсорбцію поділяють на два види: фізичну й хімічну. Фізична адсорбція в основному зумовлена поверхневими ван-дер-ваальсовими силами, які проявляються на відстанях, що значною мірою перевищують розміри адсорбованих молекул, тому на поверхні адсорбенту можуть утримуватися декілька шарів молекул адсорбтиву.

У процесах хімічної адсорбції речовина, що поглинається, вступає в хімічну взаємодію з адсорбентом з утворенням на його поверхні хімічних сполук. Сили тяжіння виникають на поверхні адсорбенту завдяки тому, що силове поле поверхневих атомів і молекул не врівноважене силами взаємодії сусідніх частинок. За фізичну природу сили взаємодії молекул адсорбтиву і адсорбенту відповідають в основному дисперсійні сили, що виникають завдяки переміщенню електронів в молекулах, що зближуються. У ряді випадків адсорбції велике значення мають електростатичні та індукційні сили, а також водневі зв'язки [19].

Заповнення адсорбатом поверхні адсорбенту частково врівноважує поверхневі сили і внаслідок цього знижує поверхневий натяг - вільну питому поверхневу енергію. Тому адсорбція є мимовільним процесом, який супроводжується зменшенням вільної енергії та ентропії системи. Спад вільної

енергії і ентропії системи викликає зменшення її ентальпії, що рівнозначно виділенню тепла, тобто процеси адсорбції є екзотермічними. Процеси адсорбції вибіркові й оборотні. Процес, зворотний адсорбції, називають десорбцією, яку використовують для виділення поглинених речовин і регенерації адсорбенту [19].

Забруднюючі речовини стічних вод целюлозно-паперових фабрик мають сильну колірність, головним чином, через присутність хромофорних сполук, внаслідок екстракції деревини, похідних лігніну й хлорорганічних сполук, причому всі вони не підлягають відновленню, а отже ці речовини часто несуть заряди і є полярними – здатними до адсорбції. Адсорбція - це інноваційний метод попереднього очищення, що допомагає покращити ефективність і підвищити ймовірність скидання таких стічних вод у природні водойми без будь-якої шкоди навколишньому середовищу. Важливість адсорбції полягає в зниженні показників хімічного споживання кисню - ХСК, біологічного споживання кисню - БСК, колірності, вмісту завислих речовин, хлорорганічних сполук, лігніну, важких металів (Cu, Cr, Fe, Zn, Ni, Mn тощо) [20].

Адсорбція є одним з методів фізико-хімічної обробки стічних вод, який виявився дуже ефективним для очищення стічних вод завдяки своїй простоті і економічності. Для цього в сучасних методах можуть бути використані різні адсорбуючі матеріали, такі як промислові побічні продукти, сільськогосподарські відходи та інші природні відходи, що використовуються в якості недорогих альтернатив промисловим адсорбентам. В процесі адсорбції для інноваційних адсорбентів повинні бути розроблені термодинамічні і кінетичні аспекти, щоб дослідити більше деталей про механізми дії та дози, які підходять для конкретного виду стічних вод залежно від джерела їх утворення. Адсорбційна здатність даного адсорбенту також має велике значення для пілотного застосування [21].

Важливо також розглянути фактори, що впливають на адсорбцію, адже при розробці нових адсорбентів вони мають бути враховані та досліджені. Одним з них є рН, який має істотний вплив не лише на процес адсорбції, на адсорбційну

здатність, але й поверхневий заряд адсорбенту, ступінь іонізації хімічного складу розчиненої речовини забруднювача. Іони H^+ при більш низьких значеннях рН з'єднуються з зарядженою поверхнею адсорбенту (оксиди алюмінію, кальцію, кремнію, заліза тощо) і нейтралізують їх, тим самим зменшуючи перешкоди для дифузії органічних молекул. Йон водню працює в якості сполучного ліганда між поверхнею адсорбенту і молекулою забруднювача. Більш низька адсорбція при більш високому рН може бути можливою через присутність іонів OH^- . OH^- -іони перешкоджають дифузії органічних молекул [22].

Також слід пояснити вплив швидкості перемішування і часу контакту. Зниження ступеня зменшення забруднюючої речовини з часом може бути пов'язано з накопиченням молекул адсорбтиву навколо адсорбенту. Після досягнення точки рівноваги більше не буде спостерігатись зниження забруднень. У рівноважному стані швидкість адсорбції забруднюючої речовини на адсорбенті приблизно дорівнює швидкості десорбції. Перемішування дозволяє лише розподілити адсорбент рівномірно в об'ємі води, проте не впливає на сам процес. Зазвичай швидкість видалення збільшується зі збільшенням часу контакту до точки рівноваги. Подальше збільшення часу контакту не збільшує ефективність видалення забруднення через осадження забруднювачів на всіх доступних поверхнях адсорбції [23].

Вплив дози адсорбенту на зниження здатності поглинання органічних речовин (зниження ХСК) пояснюється тим, що зі збільшенням дози адсорбенту збільшується утворення кластерів вуглецевих частинок, що призводить до зменшення площі поверхні адсорбенту. При занадто низькій концентрації взаємодія між розчиненою речовиною і розчинником збільшується, тому розчинена речовина має низьку тенденцію до адсорбенту і високу спорідненість до розчинника. Зниження адсорбційної ємності зі збільшенням дози адсорбенту обумовлено градієнтом концентрації між концентрацією розчиненої речовини в розчині і на поверхні адсорбенту [24].

Вплив розміру частинок: зменшення розміру частинок призводить до збільшення площі поверхні та до збільшення адсорбційної здатності на

зовнішній поверхні адсорбенту. Крім адсорбції на зовнішній поверхні матеріалу також відбувається адсорбція за рахунок внутрішньої дифузії з зовнішньої поверхні в пори матеріалу. Через ряд чинників, таких як довжина дифузійного шляху або опір масопереносу, час контакту і блокування деякого дифузійного шляху, велика частина внутрішньої поверхні частинки може не

використовуватися для адсорбції, отже, ефективність адсорбції може стати низькою. Зі зменшенням розміру частинок ці проблеми можуть бути вирішені [25].

1.3.1. Характеристика адсорбентів для очищення стічних вод

Основними промисловими адсорбентами в процесах очищення стічних вод є пористі тіла, що володіють великим обсягом мікропор. Властивості адсорбентів визначаються природою матеріалу, з якого вони виготовлені та пористою внутрішньою структурою. У промислових адсорбентах основна кількість поглиненої речовини сорбується на стінках мікропор. Роль перехідних пор і макропор в основному зводиться до транспортування адсорбуючої речовини до мікропор [19].

Адсорбенти характеризуються своєю поглинальною, або адсорбційною здатністю, яка визначається, як максимально можлива концентрація адсорбтиву в одиниці маси або об'єму адсорбенту. Величина поглинальної здатності залежить від типу адсорбенту, його пористої структури, природи речовини, що поглинається, концентрації адсорбенту, температури, а для газів і парів - від їх парціального тиску. Максимально можливу за даних умов поглинальну здатність адсорбенту умовно називають рівноважною активністю [19].

За хімічним складом всі адсорбенти можна розділити на вуглецеві та неуглецеві. До вуглецевих адсорбентів відносяться різні види активованого вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали, а також деякі види твердого біопалива. Невуглецеві адсорбенти включають в себе силікагелі, активний оксид алюмінію, алюмогелі, цеоліти та глинисті породи [19].

Також існує класифікація на природні та синтетичні сорбенти. У промисловості використовують як природні іонообмінні сорбенти (цеоліти, бентонітові глини, фосфати титану, цирконію та ін.), так і синтетичні, серед яких переважають іонообмінні полімери. Синтетичні сорбенти - іоніти - представляють собою полімерну матрицю з тривимірною структурою макромолекул, що має йоногенні групи. У розчині іоніти утворюють нерухомі макромолекулярні іони і рухливі іони протилежного знаку. Відповідно до типу рухомого іона іоніти поділяються на катіоніти - полікислоти, які здатні обмінюватися з розчином катіонами, і аніоніти - поліоснови, що обмінюються з розчином аніонами [19].

Адсорбенти характеризуються ще статичною та динамічною активністю. Під статичною активністю розуміють кількість речовини, поглиненої одиницею маси або об'єму адсорбенту від початку адсорбції до встановлення рівноваги. Цей вид активності визначають в статичних умовах, тобто без руху суміші газів або розчину. При русі суміші крізь шар адсорбенту через певний проміжок часу адсорбент перестає повністю поглинати забруднюючий компонент і відбувається «проскакування» цього компонента з наступним збільшенням концентрації компонента в суміші, що пройшла крізь, шар аж до настання рівноваги. Кількість речовини, поглинутої одиницею маси або об'єму адсорбенту до початку проскоку, називають динамічною активністю адсорбенту. Динамічна активність завжди менше статичної, тому кількість адсорбенту визначають за його динамічною активністю.

Активоване вугілля, що складається з безлічі безладно розташованих мікрокристалів графіту, зазвичай використовують для поглинання органічних речовин в процесах очищення і розділення рідин і газів (парів). Ці адсорбенти отримують сухою перегонкою чи коксуванням ряду вуглецевмісних речовин: шкаралупи кокосових горіхів, нафтового коксу, торфу, тирси, технічного вуглецю, рисового лушпиння, риби, відходів добрив [26], деревини, кам'яного вугілля, кісток тварин, кісточок плодів тощо [20]. Після цього вугілля активують, наприклад прожарюють його при температурі 850-900°C, що призводить до

звільнення пор від смолистих речовин й утворення нових мікропор. Активацію проводять також екстрагуванням смол з пор органічними розчинниками, окиснюванням киснем. Більш однорідна структура вугілля виходить при його активації хімічними методами: шляхом обробки гарячими розчинами солей, наприклад, сульфатами, нітратами або мінеральними кислотами: сірчаною, азотною.

Питома поверхня активованого вугілля дуже висока і становить $6 \cdot 10^5$ м²/кг, а насипна щільність знаходиться в межах 200-900 кг/м³. Активоване вугілля застосовують у вигляді частинок неправильної форми розміром 1 -7 мм, гранул діаметром 2-3 мм і висотою 4-6 мм і порошку з розміром частинок менше 0,15 мм. Останній вид активованого вугілля застосовують для очищення розчинів. До основних недоліків активованого вугілля відносяться їх горючість та невисока механічна міцність.

Застосування фізико-хімічних методів очищення стічних вод підтверджують, що активоване вугілля є ефективним адсорбентом для видалення колірності і є широко використовуваним адсорбційним матеріалом. Активоване вугілля в промислових масштабах частіше застосовується в поєднанні з іншими технологіями, наприклад з повітряною флотацією розчиненим киснем - DAF. Вартість адсорбційних матеріалів і утворення осаду є факторами, що обмежують застосування цієї технології в целюлозно-паперовій промисловості [20]. Використання активованого вугілля може бути дорогим, через експлуатаційні витрати в процесах підготовки та регенерації, тому наразі дослідження спрямовані на використання менш дорогих матеріалів, таких як водорості, торф, хітин, деревна кора, глини, біомаса та активний мул [26].

Силікагель – зневоднений гель силікатної кислоти, використовують для адсорбції полярних сполук. Його застосовують в процесах осушення газів і рідин, при поділі органічних речовин в газовій фазі і в хроматографії. Силікагель отримують обробкою розчину силікату натрію сірчаною, або соляною кислотою, або розчинами солей, що мають кислу реакцію. Гель, що утворюється, промивають водою і сушать до кінцевої вологості 5-7%, так як при такій

вологості силікагель володіє найбільшою адсорбційною здатністю. Питома поверхня силікагелю становить $4 \cdot 10^5 - 7,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, насипна щільність – $400\text{-}800 \text{ кг/м}^3$. Розмір частинок неправильної форми змінюється в досить широкому інтервалі від 0,2 до 7 мм, а гранульованих від 2 до 7 мм [19].

До переваг силікагелей відносяться їх негорючість і велика механічна міцність, на відміну від активованого вугілля. Недоліком силікагелей в порівнянні з активованим вугіллям є їх більш низька питома поверхня, різке зниження поглинальної здатності по відношенню до парів органічних речовин в присутності вологи. За сорбційними властивостями до силікагелей близькі алюмогелі, одержувані термічною обробкою гідроксиду алюмінію $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ при температурах $600\text{-}1000^\circ\text{C}$. Пори отриманого адсорбенту (92% Al_2O_3) мають діаметр 1-3 нм, питому поверхню $2 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$; насипна щільність такого сорбенту 1600 кг/м^3 . Алюмогелі використовують для осушення газів, очищення водних розчинів і мінеральних масел, застосовують в якості каталізаторів та їх носіїв.

Цеоліти це природні або синтетичні мінерали, які є водними алюмосилікатами, що містять оксиди лужних і лужноземельних металів. Ці адсорбенти відрізняються регулярною структурою пор, розміри яких порівняні з розмірами молекул, що поглинаються. Особливість цеолітів полягає в тому, що адсорбційні поверхні з'єднані між собою отворами певного діаметру, через які можуть проникати тільки молекули меншого розміру. На цьому заснований поділ сумішей з різними за розміром молекулами, що послужило причиною називати цеоліти молекулярними ситами. Для поділу газових сумішей застосовують цеоліти у вигляді кульок або гранул розміром від 1 до 5 мм, а для поділу рідких сумішей - у вигляді дрібнозернистого порошку. Особливо широко цеоліти використовують для глибокого осушення газів і рідин, в процесах очищення і розділення сумішей речовин з близькими молекулярними масами, а також в якості каталізаторів та їх носіїв.

Для очищення рідин від різних домішок в якості адсорбентів застосовують природні глинисті породи або торф. Ці глини для їх активації обробляють

сірчаною або соляною кислотами і отримують адсорбент з питомою поверхнею пор порядку $1,0-1,5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ [19]. Так, наприклад, для очищення стічних вод від сполук хрому (Cr^{3+} і Cr^{6+}) пропонують використовувати природний торф, що володіє іонообмінними властивостями завдяки вмісту в ньому гумінових кислот, в яких є обмінні центри – групи COOH , OH і катіони H^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} .

Найкращими сорбційними властивостями володіє верховий торф – добре розкладений природний матеріал, багатий гуміновими кислотами, які в присутності Fe^{3+} ефективно видаляють Cr^{6+} . У лужному середовищі сорбційні властивості верхового торфу дають максимальний ефект вилучення важких металів [27].

В практиці також мають застосування й сорбенти з відходів сільського господарства. Можливість використання цих матеріалів може бути корисна не тільки для навколишнього середовища при вирішенні проблеми утилізації твердих відходів, а й для економії при очищенні стічних вод [20]. До видів відходів сільськогосподарського виробництва, які мають адсорбційні властивості, належать: рисові висівки, тирса, відходи кави та чаю, шкірки апельсина, шкаралупки арахісу, подрібнене сухе листя та кора дерев. Наприклад, адсорбційна здатність тирси становить $12,70 \text{ мг/г}$, для видалення іонів міді, у сосни та $15,83 \text{ мг/г}$ – у тополі [28]. Також для видалення кобальту, хрому та нікелю максимальна адсорбційна здатність кори становить $15,95 \text{ мг/г}$.

Сучасні дослідження були направлені на видалення металів та барвників із застосуванням рисових висівок, в результаті було визначено підвищену селективність до іонів кадмію.

Велика частка промислових відходів була досліджена на використання їх у якості адсорбентів без попередньої обробки для видалення забруднюючих речовин зі стічних вод. Таким чином було досліджено зниження вмісту Cu^{2+} у воді з використанням адсорбенту, виготовленого з відходів паперової промисловості. Експериментальні результати показали, що адсорбент, отриманий з первинної целюлози, має мікропористу природу. Паперова промисловість також виробляє чорні луги - відходи виробництва паперової

промисловості, які було успішно досліджено на адсорбції Pb^{2+} і Zn^{2+} . Висушений активний мул був досліджений для сорбції фенолу, о-хлорфенолу і п-хлорфенолів з водних розчинів. Було встановлено, що максимальна сорбційна ємність висушеного активного мулу складає 86,1 мг/г для фенолу, 5,7 мг/г для Cr^{6+} , 102,4 мг/г для о-хлорфенолу і 116,3 мг/г для п-хлорфенолу при початковій концентрації забруднювача 200 мг/дм³. Як адсорбент при очищенні основних барвників, Basic blue 3, Basic red 22 та Basic black 9 з водних розчинів використовувалися осади міських очисних споруд – шлам, які також показали високу ефективність [20].

В якості сорбенту рекомендують висушені й заморожені водорості *Ulothrix sp.*, *Chlamydomonas sp.* та *Chlorella vulgaris*. Для виготовлення біосорбентів, може бути використана бура морська водорість ламінарія, яка запікається з лугом і альгіновою кислотою. При цьому утворюються альгінатні кульки, якими заповнюються фільтри. Ефективність вилучення більшості металів 60-80%. Рекомендовані також адсорбенти на основі хітину або хітозану. Хітозан зв'язує іони важких металів у хелатні комплекси, які в процесі регенерації швидко розпадаються. Хітозан швидко адсорбує з розчинів іони Ni^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} . Ефективність очищення стічних вод від важких металів - 96-99% [27].

1.3.2. Використання активного мулу як адсорбенту для видалення зі стічних вод забруднюючих речовин різної природи

Біосорбенти наразі розглядаються як недорога альтернатива звичайним адсорбентам. При біосорбції як живі, так і мертві мікробні клітини здатні поглинати забруднюючі речовини. Активний мул є ефективним матеріалом для біосорбції [29]. В біоценозах активного мулу присутні представники шести видів мікрофлори: бактерії, гриби, діатомові, зелені, синьо-зелені, евгленові мікроводорості та семи таксономічних груп мікрофауни: джгутикові, саркодові, інфузорії, черви, коловертки, тихоходки, павукоподібні [27].

Для характеристики біоценозу активного мулу, як сорбенту, необхідно враховувати, як стан бактеріальних популяцій, основних деструкторів забруднень, так і найпростіших, що складають приблизно 5-10% від загальної біомаси і здійснюють активне поїдання диспергованих бактерій.

Мікроконсументів, або сапрофітів, раніше вважали єдиними деструкторами органічної складової забруднень. Дослідження останніх трьох десятиліть показали, що в деяких системах очищення найпростіші грають в розкладанні органічної речовини не менш важливу роль, ніж бактерії чи гриби. Тому слід розглядати знешкодження забруднюючих речовин, як процес в якому бере участь вся біота в цілому, абіотичні процеси впливають на швидкість та успішність деструкції. Перемішування, а також аерація мулової суміші дозволяють забезпечувати життєдіяльність популяції з високою щільністю і формування пластівців мулу. Структура і біологічні властивості пластівців активного мулу визначають ефективність і якість біологічної очистки, в тому числі адсорбцію. В нормальному процесі очищення маса активного мулу представлена пластівцями з щільністю в середньому $1,1-1,37 \text{ г/см}^3$ і розміром від 53 до 212 мкм [27].

Активний мул поглинає колоїдні частинки. Власне цей факт є підставою того, що початковий етап деструкції твердих суспендованих частинок виражається їх приєднанням до флокул – пластівців мулу. Надалі, адсорбовані частинки і їх компоненти, схильні до біодеградації, проходять стадію окиснення за участі мікроорганізмів. Прийнято вважати, що початковою стадією деструкції є фізичний процес - адсорбція органічних речовин активним мулом, слідом відбувається більш тривала стадія біологічного окиснення.

Дослідниками було підтверджено високопористу фракталоподібну (лат. *fractus* — подрібнений, дробовий, фігура, малі частини якої в довільному збільшенні є подібними до неї самої) внутрішню структуру пластівців активного мулу, яка є характерною для сорбентів. Згідно наведеного на рис. 1.3 зображення сканувального електронного мікроскопа активний мул являє собою пористу структуру, що характерне для адсорбції [29].

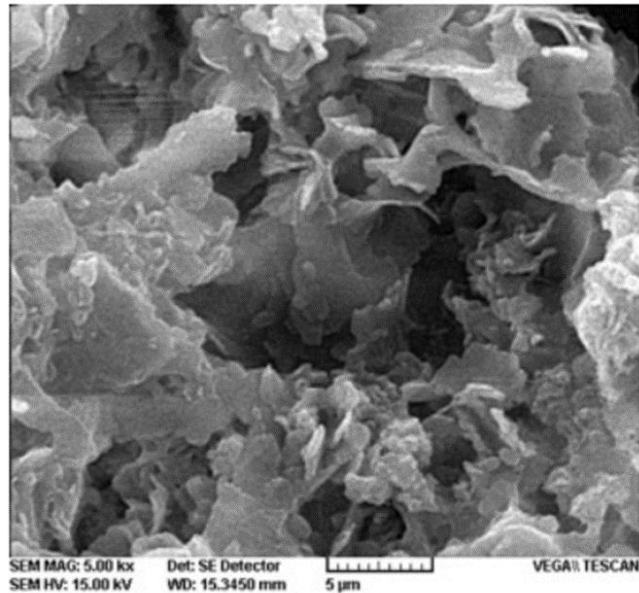


Рис. 1.3 - Фотографія активного мулу, зроблена з допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM)

Бактерії розташовуються в матриці гелеподібного середовища, утворюючи мікроколонії розміром близько 13 мікрометрів. Ці мікроколонії виділяють полісахаридний гель і з'єднуються з ним, щоб сформувати саме пластівці мулу розміром близько 125 мікрометрів. Отже, мікроколонія може бути прийнята як фундаментальна одиниця фрактальних пластівців. Розподіл на пластівці, мікроколонію та безпосередньо бактерію показані на рис. 1.4, також чітко видно розподіл гелю навколо активного мулу [30].

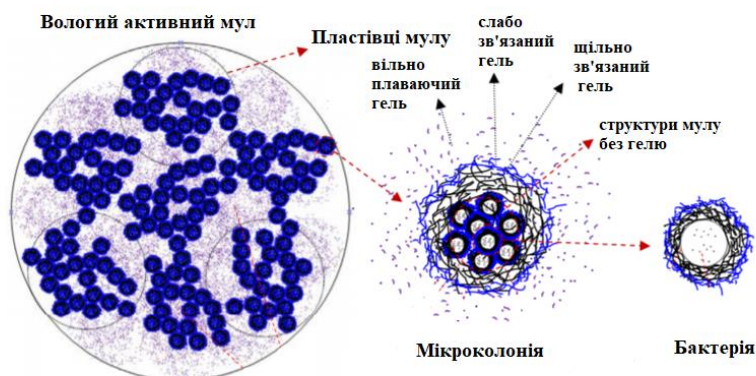


Рис. 1.4 - Розподіл активного мулу на підструктури

Клітини гетеротрофних бактерій активного мулу при контакті з забруднюючими речовинами стічних вод виділяють в'язкий колоїдний розчин -

гель. Саме наявність гелю зумовлює агрегацію мікроорганізмів і утворення пластівців активного мулу. Активний мул тільки в пластівцеподібному стані може забезпечувати високі швидкості знешкодження забруднюючих речовин. Накопичення позаклітинних біополімерів надає активному мулу унікальні властивості, а саме: захищає організми від несприятливого впливу забруднюючих речовин і поглинання представниками наступної трофічної ланки; зберігає масу мулу в системі, сприяючи його відокремлення від очищеної води у вторинних відстійниках; грає домінуючу роль в забезпеченні сорбції забруднюючих речовин і їх транспорту всередину мікробних клітин.

Біополімерний гель активного мулу має високомолекулярну масу. Його молекулярна маса варіюється від декількох тисяч до декількох мільйонів Дальтон з широким діапазоном можливих розташувань функціональних груп [33].

За своїм хімічним складом він найчастіше представлений амінокислотами і полісахаридами, що включають глюкозу, галактозу, аміноцукри. До складу біополімерного гелю крім глікопротеїнів входять також екзоферменти клітин мулу, поліпептиди, клітковина, саме тому він має іншу назву – полісахаридний гель. До полісахаридпродукуючих бактерій активного мулу відносяться роди *Zoogloea*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Paracoccus*. Секреція в навколишнє середовище біополімерного гелю здійснюється після попереднього внутрішнього синтезу полімерів. Наявність активних функціональних груп на великих полімерних ланцюгах гелю на частинках також збільшує спорідненість пластівців до іонів, присутніх у водних системах. При адсорбції відбуваються зміни в структурі білків. Аналіз полісахаридів в активному мулі показує, що присутність Ca, Mg, Fe, Al, Cr та Cd сприяє формуванню пластівців. Складні суміші цих біополімерів гелю також забезпечують харчування для бактерій [34]. Гель може прикріплюватися на поверхнях гідрофобними групами, або полімери скріплюються між собою і утворюють сильно гідратовану гелеву матрицю. Вуглеводи і білок є домінуючими складовими гелю, а також найбільш часто аналізуються в

дослідженнях. Аналіз інших компонентів біополімеру, таких як гумусоподібні речовини, уронові кислоти та ДНК, показав що їх кількості порівняно малі [19]. Гель з високим вмістом білка дає кращу флокуляцію, а гель з високим вмістом вуглеводів негативно впливає на здатність до осадження [35].

Активний мул являє собою біосорбент з різними функціональними групами, такими як карбонові кислоти, карбоксильна і аміногрупи. Він складається з живих і мертвих мікробних фракцій. Аналіз літератури показав, що альдегідні, карбоксильні, сульфгідрильні, фосфорильні, гідроксильні, амінні органічні та кислотні функціональні групи в біомасі є найбільш важливими функціональними групами, які можуть видаляти іони з водних розчинів [29]. Висушена біомаса активного мулу має характерні смуги білків, ліпідів, полімерних з'єднань і груп карбонової кислоти, які здатні реагувати з функціональними групами молекул забруднювачів у водному розчині [26].

Було проведено ряд досліджень активного мулу в якості біосорбенту, а також досліджено вплив температури та попередньої обробки. Порівняння активного мулу з відомими адсорбентами наведено -в табл. 1.

Таблиця 1 Порівняльна характеристика адсорбційних властивостей різних матеріалів [19, 29]

| Властивості адсорбенту | Назва адсорбенту | | | |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|--|---------------------|
| | Активоване вугілля | Цеоліти | Силікагель | Активний мул |
| Питома поверхня, м ² /кг | 6·10 ⁵ | 1,0-1,5 · 10 ⁵ | 2·10 ⁵ – 4· 10 ⁵ | 1,8·10 ⁵ |
| Насипна щільність, кг/м ³ | 200-900 | 500-850 | 400-800 | 880 |
| Розмір часточок, мм | 0,15-6 | 1-5 | 0,2-7 | ≤0,5 |

При аналізі впливу температури було визначено, що максимальна ємність моношару біосорбенту для металів становить 116 мг/г при 20°C. Результати показали, що адсорбційна здатність біомаси знижується з підвищенням температури. Попередньо оброблений активний мул показує кращі результати

по сорбції міді. Цей результат можна пояснити тим, що деякі функціональні групи на поверхні мулу можуть окиснюватися і активуватися попередньою обробкою. Максимальна ємність моношару адсорбційних матеріалів на основі активного мулу за даними різних досліджень була визначена як 333,3 мг/г для Reactive Yellow 2 - барвника [26].

В літературі повідомляється, що адсорбція аніонних поверхнево-активних речовин на активному мулі є однією з його важливих характеристик в процесі біологічного очищення стічних вод [30]. З аналізу мас-балансу лінійного алкілбензолсульфонату – поширеного ПАР, встановлено, що 20% масового завантаження при його концентрації 3,5 мг/дм³ було адсорбовано на частинках мулу в первинному відстійнику. Теммінк та ін. [31] виявили, що алкілбензолсульфонат при концентраціях від 2 до 12 мг/дм³ був в розчиненій формі, після чого 92-98% було адсорбовано на активному мулі в пілотній установці - адсорбері з активним мулом [32].

Внаслідок структури клітинних стінок мікроорганізмів, вони володіють більшим чи меншим електричним зарядом, що безпосередньо впливає на природні властивості сорбції. Електричний поверхневий заряд мікроорганізмів викликаний в основному групами амінів, карбоксильних і фосфорних діефірів. Протилежно заряджені іони адсорбуються безпосередньо на межі поділу фаз за рахунок кулонівських або ван-дер-ваальсових сил. За допомогою електрокінетичних вимірювань можна визначити потенційні залежності на поверхні зсуву твердих частинок і рідин. Дзета-потенціал, який представляє собою падіння потенціалу в дифузному подвійному шарі на поверхні, вимірюється на основі електрофоретичної рухливості в електричному полі з використанням потенціометра. Результатом цих вимірювань є «дзета-потенціал». Дзета-потенціал активного мулу в основному знаходиться в діапазоні від -6 до -12 мВ [37]. Мікробні клітини, EPS і пластівці мулу несуть негативні заряди через іонізації аніонних функціональних груп. Більшість даних дзета-потенціалу і поверхневого заряду були виміряні в інших дослідженнях для пластівців мулу, вони показують, що пластівці та гель всього активного мулу несе негативний

заряд, що має основному іонобмінну ємність в діапазоні від -0,2 до -0,6 мг-екв/г, з дзета-потенціалом від -20 до -30 мВ [36].

Окрім значної адсорбційної і метаболічної здатності активний мул здатен швидко випадати в осад. Наприклад, в мірному циліндрі через 30 хв. об'єм активного мулу, що випав в осад майже в 40 разів перевищує об'єм суспендованих компонентів. Гідрофобна взаємодія між мікробними клітинами має вирішальне значення для утворення пластівців і осадження мулу. Клітинні поверхні мають гідрофобні ділянки, і гідрофобні ліпіди або білки можуть потрапити в пластівці [36]. Цим зумовлена висока швидкість осадження мулу, що є позитивною характеристикою його, як адсорбенту. Доцільність використання надлишкового активного мулу як сорбційного агента підтверджується ще великою площею питомої поверхні, яка становить 650-900 м²/г [38].

Стічні води целюлозно-паперових фабрик містять велику кількість забруднювачів, більша частка яких є полярними молекулами. Спираючись на проаналізовані дослідження, можна стверджувати, що активний мул є ефективним сорбентом для іонів Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , іонів важких металів Hg^{+2} , Al^{+3} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} та Pb^{+2} [38], фенолу, о-хлорфенолу і хлорфенолів [20], аніонних ПАВ [30, 32], барвників. Сучасні дослідження відмічають вагоме зниження колірності, БСК та ХСК. Стічні води целюлозно-паперових фабрик містять значну частку хлорвмісних речовин, хлорованих фенолів, лужні метали, часточки целюлози, сірчану кислоту, залишки лігніну та смол, пігментні речовини тощо. Перелічені речовини здатні активно сорбуватись активним мулом. Целюлоза, як значна частка завислих речовин та органічних забруднювачів даного виду стоків, має негативний заряд в нейтральному розчині і тому не мала б притягуватись до негативно заряджених часточок мулу. Проте, потрібно враховувати, що волокна целюлози осаджуються на частинках активного мулу за рахунок того, що сили Ван-дер-Ваальса переважають над електростатичними силами від'ємно зарядженої молекули целюлози та дзета потенціалу поверхні активного мулу. Також залишки целюлози після обробки на

фабриках мають ряд причин для перезаряду своїх молекул, серед таких причин: нижча величина питомої поверхні, введення груп замісників, які мають кислий характер, призводить до зменшення величини ζ -потенціалу, введення ж груп основного характеру призводить до зміни знака ζ -потенціалу на позитивний. Окиснення целюлози і пов'язане з цим підвищення вмісту COOH -груп не призводять до збільшення ζ -потенціалу, а, навпаки, викликають його зниження при збільшенні вмісту COOH -груп і аморфної фази. Ця тенденція безпосередньо пов'язана зі зниженням гідрофільності целюлози і заміщенням її гідроксильних груп на інші функціональні групи, метоксильні, ацетатні, нітрільні тощо. Також у міру збільшення ступеня помолу сульфітної та віскозної целюлози ζ -потенціал по відношенню до дистильованої води безперервно знижується, що пояснюється зростанням в процесі розмелювання волокон електронейтральної гідратації.

Досліджено вплив катіонів на ζ -потенціал целюлози в залежності від присутніх іонів SO_4^{2-} . У разі наявності H_2SO_4 , MgSO_4 і CuSO_4 ζ -потенціал целюлози зі збільшенням їх концентрації лінійно зменшується [39]. Звідси висновок, що поверхня нативної целюлози в нейтральному середовищі дійсно заряджена негативно, що перешкоджає адсорбції на ній речовин аніонної природи, проте целюлоза після обробки на фабриках вже не має сильного негативного заряду, або навіть перезаряджена і здатна адсорбуватися активним мулом, як показано на рис. 1.5.

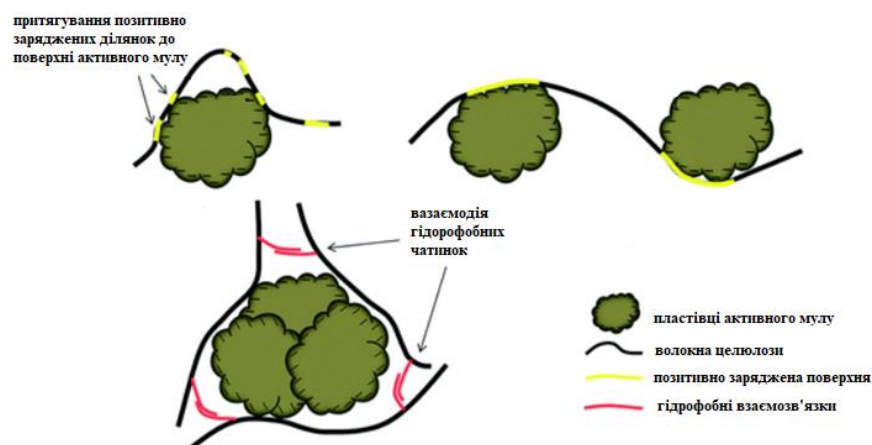


Рис. 1.5 - Взаємодія волокон целюлози та активного мулу [16]

ВИСНОВКИ ДО ПЕРШОГО РОЗДІЛУ

1. За аналізом літературних джерел було визначено розподіл видів стічних вод на целюлозо-паперових підприємствах залежно від процесів виробництва. Стоки мають розподіл на 7 потоків, основні речовини що забруднюють дану воду: хлорвмісні речовини, хлоровані феноли, лужні метали, часточки целюлози, залишки сірчаної кислоти, залишки лігніну та смол, пігментні речовини.
2. Встановлено основні значення забруднюючих речовин на вході до очисних споруд за показниками ХСК, БСК₅, завислих речовин. Вони становлять відповідно: ХСК – від 1000 до 7000 мг/дм³, БСК₅ - від 500 мг/дм³, завислі речовини - від 500 до 2000 мг/дм³.
3. Розглянуто основні стадії, що застосовуються для очистки стічних вод даного підприємства. Залежно від біологічної стадії очистки технології було розділено на аеробні, анаеробні та комбіновані. Найбільш доцільними для галузі, що розглядається є аеробні процеси з попередньою очисткою.
4. Визначено схему локальної очистки стічних вод підприємства з попередньою обробкою у первинному відстійнику з камерою біосорбції, зазначено ефективність видалення забруднень - 92% за ХСК.
5. Встановлено доцільність проведення процесів сорбції для стічних вод целюлозно-паперових підприємств, адже через присутність хромофорних сполук, внаслідок екстракції деревини, похідних лігніну й хлорорганічних сполук забруднення несуть заряди і є полярними, отже здатними до адсорбції.
6. Обрано матеріал для досліджень біосорбції – надлишковий активний мул, за попереднім аналізом джерел отримано показники якості адсорбенту: питома поверхня - $1,8 \cdot 10^2$ м²/кг (650-900 м²/г), насипна щільність - 880 кг/м³, розмір часточок - $\leq 0,5$ мм.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методика аналізу активного мулу

Було проведено перший етап дослідження у даній роботі – мікроскопія активного мулу у прижиттєвому стані. Проби активного мулу було відібрано з очисних споруд Бортницької станції аерації ПАТ «АК Київводоканал». Об'єм активного мулу для визначення дози мулу за об'ємом та масою, мулового індексу, а також для мікроскопіювання відбирали методом «точкових» проб, шляхом одноразового відбору в ході експерименту. Була забезпечена гомогенність проби відібраного необхідного об'єму активного мулу, заданого методикою аналізу, для цього пробу відбирали після інтенсивного перемішування. Також пробу відбирали в середині потоку, де частинки переносяться з найбільшою швидкістю, тому забезпечується найменше осадження частинок активного мулу. На предметне скло поміщали 2-3 краплі активного мулу, мікроскопіювання проводили при збільшенні об'єктивів – 20^x та 40^x, окуляра – 10^x, мікроскоп, який був використаний для досліджень – XSP-139TP Ulab.

2.1.1. Методика визначення видового складу мікроорганізмів активного мулу

Гідробіологічний аналіз проводили в нормальних лабораторних умовах. Температура в лабораторії становила 18 – 20°C. Відносна вологість повітря - 80±5 %. Атмосферний тиск - 84 - 106 кПа (630 - 800 мм рт. ст.). При використанні освітлювачів мікроскопів частота змінного струму 50 ± 1 Гц і напруга в мережі 220 ± 10 В, згідно ДСТУ 15150 [40].

Посуд, що призначений для проб і гідробіологічного аналізу, заздалегідь був ретельно вимитим синтетичним миючим засобом, також вичищеним від можливих забруднювачів на стінках з наступним промиванням водою, далі його

було оброблено сумішшю біхромату калію і сірчаної кислоти (хромової сумішшю), ще раз промито водопровідною водою, потім 3 - 4 рази - дистильованою водою. Посуд для відбору проб висушено на повітрі. Посуд був пронумерований незмивним олівцем по склу. Стандартні предметні і покривні скельця були перед застосуванням знежиреними.

Спостереження за мікроорганізмами (інфузоріями, коловертками та іншими) здійснювали в свіжій пробі активного мулу з біореактора, яка була перелита в мірний стакан об'ємом 150 см³ (не пізніше, ніж через 30 хв після відбору проби активного мулу), для того, щоб мікроорганізми зберігали свій фізіологічний стан таким, як у біологічній споруді. Базовий спосіб спостереження - це розгляд об'єктів, коли вони знаходяться у живому стані, для чого на скельце помістили краплю води, на яку розмістили краплю активного мулу, крапля активного мулу була відібрана з мірного стакана транспортною піпеткою Пастера. Розглядання об'єктів проводили під малим і великим збільшенням мікроскопа (200^x та 400^x). При аналізі звертали особливу увагу на форму, розміри, морфологічні особливості, характер поведінки мікроорганізмів: активність роботи органел—найпростіших: війок (у інфузорій); коловертного апарата (у коловерток), а також спостерігали за загальною рухливістю організмів. Для ідентифікації родів мікроорганізмів використовували визначники родів і описи видів гідробіонтів, що беруть участь у процесі біологічного очищення стічних вод на очисних спорудах [41], а також прісноводних планктонних і донних безхребетних [42, 43].

Завданням досліджень було визначити видовий склад гідробіоценозів, що утворились в біореакторі для подальшого використання в процесі очищення висококонцентрованих стічних вод, встановити топічні та трофічні зв'язки між гідробіонтами, оцінити активний мул, як біосорбент.

2.1.2. Методики визначення характеристик активного мулу

Досліджувані характеристики активного мулу включали в себе: об'ємну дозу активного мулу, масову дозу активного мулу та муловий індекс. Найпершим було проведено аналіз для визначення доз мулу. Спочатку за допомогою об'ємного методу у двох повторах. Ретельно збовтану пробу мулової суміші, відібраної з біореактора, було перелито в мірні циліндри об'ємом 250 см³, в цей час було зроблено відлік часу, проведення досліду зображено на рис. 2.1.



Рис. 2.1 - Проведення дослідження активного мулу для визначення дози методом об'ємного вимірювання

Через 30 хвилин відстоювання було визначено об'єм, займаний мулом, см³. Дозу активного мулу за об'ємом V , см³/дм³, було визначено за формулою (2.1) та занесено в табл. 1:

$$V = \frac{V_1 \cdot 1000}{V_2}; \quad (2.1)$$

де V_1 – об'єм активного мулу, що осів через 30 хв відстоювання, см³;

V_2 - об'єм активного мулу, що було відібрано для дослідження, см³.

Далі, за нижчеописаною методикою, було проведено аналіз дози мулу за масою. Добре перемішаний активний мул відбирали у об'ємі - 50 см³, з біореактора активний мул було перенесено у мірний циліндр на 50 см³ у трьох повторностях, рис. 2.2. Мулову суміш пропускали через фільтр, розподіляючи її

рівномірно по поверхні фільтра. Після того, як рідина на фільтрі була добре відфільтрована, фільтр з мулом було перенесено в бюкс і поміщено у сушильну шафу, температура підтримувалась в діапазоні 105-120 °С, час становив - 30-60 хвилин, до постійної маси. Висушений фільтр з мулом було охолоджено в ексикаторі та зважено на лабораторних вагах.



Рис.2.2. - Проведення дослідження активного мулу для визначення масової дози

Дозу активного мулу по масі a , г/дм³, було визначено за формулою (2.2) та занесено в третій розділ :

$$a = \frac{(a_2 - a_1) \cdot 1000}{V}, \quad (2.2)$$

де a_1 - маса бюкса з чистим висушеним фільтром, г;

a_2 – маса бюкса з активним мулом на фільтрі, г;

V – об'єм профільтрованої активного мулу, см³, (відбирали 50 см³);

1000 – перерахунок на 1 л.

Муловий індекс було визначено з отриманих показників, за розрахунковою формулою (2.3), см³/г:

$$I = \frac{V}{a}, \quad (2.3)$$

де V – доза мулу за об'ємом, см³/л;

a – масова доза мулу, г/дм³.

2.2 Методика аналізу забруднюючих речовин, які містяться в стічних водах картонно-паперової фабрики

Наступний етап досліджень включав аналіз якості стічної води за таким показником забруднення, як ХСК. Було використано проби стічних вод, відібраних на очисних спорудах Понінківської картонно-паперової фабрики.

Спочатку піпеткою з однієї відміткою поміщається $10,0 \text{ см}^3$ стічної води та 10 см^3 дистильованої води в круглодонну колбу для кип'ятіння. Перед відбором аліквоти проба була ретельно перемішана протягом 2 - 3 хв. Далі, туди ж, додано піпеткою з однієї відміткою $10,0 \text{ см}^3$ розчину дихромату калію з молярною концентрацією $0,025 \text{ моль/дм}^3$, потім мірними циліндрами додано 150 мг сульфату срібла і 30 см^3 концентрованої сірчаної кислоти. До колби було приєднано зворотний холодильник. Установку, зображену на рис. 2.3, було встановлено на піщаній бані. Суміш кип'ятилась 2 години.

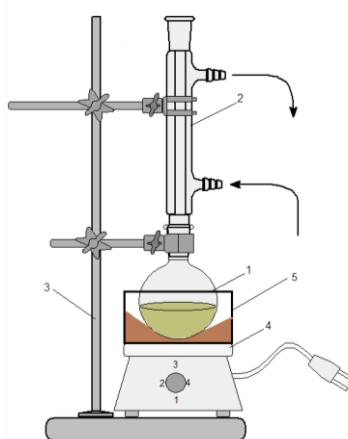


Рис.2.3. - Установка для визначення ХСК:

1 – колба для кип'ятіння розчину; 2 – зворотній холодильник; 3 – штатив лабораторний; 4 – електронагрівач; 5 – піщана баня

Після охолодження промивали холодильник дистильованою водою (близько 50 см^3), від'єднували його, додали в колбу, обмиваючи її стінки, ще 50 см дистильованої води, знову охолоджували, переносили суміш в конічну колбу, двічі ополіскуючи колбу, в якій кип'ятилася проба, дистильованою водою (по $20 - 30 \text{ см}^3$).

Додають до проби 3 - 4 краплі розчину 10 крапель розчину N-фенілантранілової кислоти і титрували надлишок дихромату калію, що не витратився на реакцію, розчином солі Мора до переходу забарвлення індикатора з червоно-фіолетового в синювато-зелене. Аналогічним чином проводили холостий дослід з 20 см³ дистильованої води. ХСК визначали за формулою (2.4).

$$\text{ХСК} = \frac{(a-b) \cdot k \cdot 8 \cdot T}{V}, \quad (2.4)$$

де a – об'єм розчину амонійної солі сірчаної кислоти, що був витрачений на холосту пробу, см³;

b – об'єм розчину амонійної солі сірчаної кислоти, що був витрачений на пробу води, см³;

k – поправка на розчин амонійної солі сірчаної кислоти 0,25N

8 – молярна маса еквіваленту кисню, г/моль;

1000 – перерахунок маси з г в мг;

T – молярна концентрація розчину амонійної солі сірчаної кислоти Fe²⁺, моль/дм³;

V – об'єм досліджуваної проби води, см³.

2.3 Методика проведення досліджень щодо очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин з використанням в якості адсорбенту активного мулу

Третій етап досліджень включав аналіз якості очистки води за таким показником забруднення, як ХСК. При цьому, використовували однакову дозу активного мулу, проте змінювали показник тривалості контакту стічної води з біосорбентом. Час становив 1, 2 та 3 години, залежно від цього було використано три качалочні колби 1-3, вони містили в якості сорбенту активний мул і були пронумеровані, згідно відведеного часу сорбції. Одночасно колби встановлювали на струшувач і фіксували час контакту.

Для проведення експериментального дослідження ефективності очистки стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики було використано проби стічних вод, відібрані на очисних спорудах фабрики, а також проби активного мулу з очисних споруд Бортницької станції аерації ПАТ «АК Київводоканал». Змодельовано споруду, в якій буде проводитися адсорбція, модельний зразок представляв собою качалочні колби на струшувачі. Качалочні колби були обрані задля забезпечення перемішування та підтримки активного мулу у завислому стані протягом визначеного часу, рис. 2.4.



Рис.2.4 - Струшувач качалочних колб [44]

В колбу вводили активний мул та стічну воду, зберігаючи дозу 2,07-2,02 г/дм³. Методику визначення ХСК проводили за КНД 211.1.4.021-95. Детально метод було описано в попередньому підпункті.

Дані проведених визначень ХСК занесено в табл. 2.1, де :

АМ- зразок після очистки за допомогою активного мулу;

АВ – зразок після адсорбції за допомогою активованого вугілля;

V – об'єм відфільтрованої проби;

Δ - об'єм титранту, що пішов на реакцію.

Початкове/кінцеве – об'єм, на якому знаходився титрант на початку титрування та в кінці.

Таблиця 2.1 Дані титрування при визначенні ХСК зразків

| - | АМ ₁ | АМ ₂ | АМ ₃ | АВ ₁ | АВ ₂ | АВ ₃ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| V, см ³ | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| Початкове, см ³ | 6,9 | 22,3 | 35,2 | 14,9 | 0,1 | 30,5 |
| Кінцеве, см ³ | 14,9 | 30,4 | 42,7 | 22,2 | 6,5 | 38 |
| Δ, см ³ | 8 | 8,1 | 7,5 | 7,3 | 6,4 | 7,5 |
| ХСК, мгО ₂ /дм ³ | 1466 | 1400 | 1350 | 1933 | 1900 | 1800 |

2.4 Методика проведення досліджень щодо очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин з використанням в якості адсорбенту активованого вугілля

Четвертий етап досліджень включав аналіз якості очистки води за ХСК, використовуючи промисловий сорбент – активоване вугілля. Обрана доза становила 2 г/дм³. Для кореляції результатів час перебування стічних вод з сорбентом залишився як для попереднього досліду: 1, 2 та 3 години. Було використано три качалочні колби 4, 5 та 6. Для 4-ої колби час контакту з адсорбентом становив 1 год, 5-ої – дві години, 6-ої – три, відповідно. Колби одночасно встановлювали на струшувач, в цей момент відбувалось фіксування часу. Для проведення експериментального дослідження ефективності очистки стічних вод Понінківської картонно-паперової фабрики було також використано проби стічних вод, відібрані на очисних спорудах фабрики, як і в попередньому досліді, в якості активованого вугілля використано таблетовані форми, які були переведені в порошок, використовуючи керамічну ступку. В качалочну колбу на 250 см³ було внесено 100 см³ стічної води та 0,2 г порошку активованого вугілля. Витримано заданий час з подальшим фільтруванням проб та вимірювання ХСК за методиками, описаними вище.

Порівняння сорбентів після визначення ХСК проводилося за допомогою показника ефекту очищення, для його визначення використовували формулу (2.5).

$$E = \frac{(XCK_{\text{початкове}} - XCK_{\text{кінець}})}{XCK_{\text{початкове}}} \cdot 100\% , \quad (2.5)$$

де $XCK_{\text{початкове}}$ – показник ХСК до контакту з сорбентом, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$;

$XCK_{\text{кінець}}$ – показник ХСК після контакту з сорбентом, $\text{мгO}_2/\text{дм}^3$.

ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

1. Для оцінки якості складу гідробіонтів активного мулу було обрано прижиттєву мікроскопію, визначення та характеристика впливу гідробіонтів оцінювались, опираючись на атлас гідробіонтів.
2. Розглянуто методику проведення аналізу активного мулу за показниками дози мулу та мулового індексу.
3. Описано дослідження процесу попереднього очищення стічних вод методом біосорбції, використовуючи активний мул, при цьому враховуючи постійну дозу сорбентів – 2 г/дм^3 , змінюючи показник часу.
4. Обрано промисловий адсорбент – активоване вугілля, для порівняння ефективності зниження ХСК методом адсорбції.
5. Описано проведення досліду щодо зниження забруднювача за показником ХСК активним мулом, змінюючи дозу даного сорбенту від 2 до 4 г/дм^3 .
6. Описано установку, що імітувала первинний відстійник з камерою біосорбції.
7. Зазначено детальний опис проведення визначення забруднення стічних вод за показником ХСК.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КАРТОННО-ПАПЕРОВОЇ ФАБРИКИ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ АДСОРБЦІЇ

3.1 Результати досліджень видового складу мікроорганізмів та характеристик активного мулу

Результати спостережень наведено на рисунках та в коментарях до них.

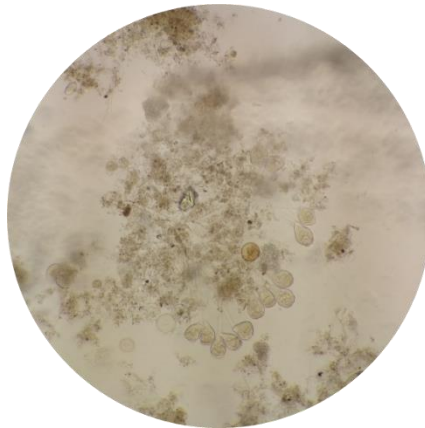


Рис. 3.1 - Мікрофотографія проби активного мулу, збільшення $40^x \cdot 10^x = 400^x$,
представник найпростіших – круглові часті

На підставі аналізу гідробіонтів, наведених в атласі «Фауна аеротенків»
Кутикової Л., виявлено, що представник (рис. 3.1) належить до роду *Epistylum*
[43]. Велика кількість даного представника гідробіонтів свідчить про хороший
стан очистки стічних вод в аеротенку, малу кількість патогенів.

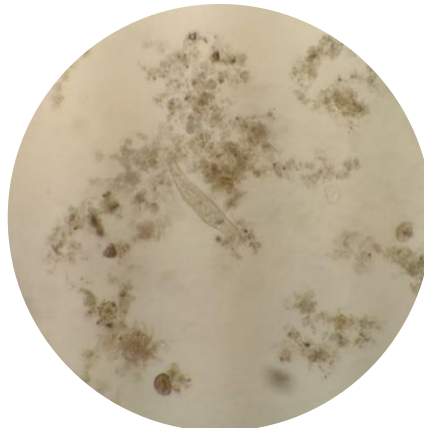


Рис. 3.2 - Мікрофотографія проби активного мулу, збільшення $40^x \cdot 10^x = 400^x$,
представник багатоклітинних – коловертка

Можна припустити, що представник - це *Habrotrocha leitgebi*, аналізуючи вищевказаний атлас гідробіонтів, також можна помітити декілька *Arcella testacealobosia*, що харчуються залишками диспергованих як найпростіших, так і бактерій, наявність коловерток свідчить про хорошу аерацію та рН.

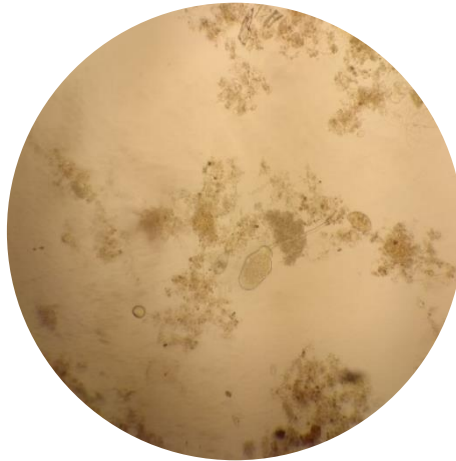


Рис. 3.3 - Мікрофотографія проби активного мулу, збільшення $40^x \cdot 10^x = 400^x$, представник хижаків

Представники хижих форм інфузорій свідчать про дуже хороший стан активного мулу. Одного з таких представників можна спостерігати на рис. 3.3.

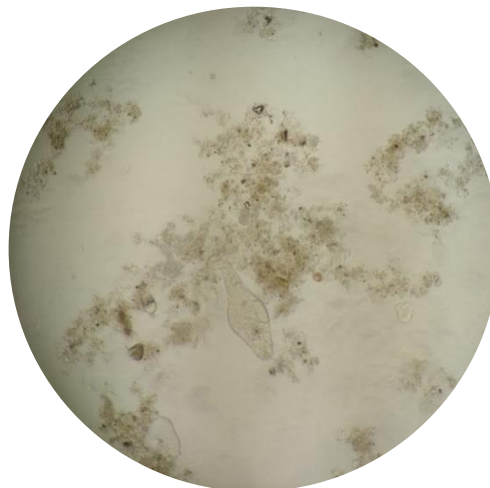


Рис. 3.4 - Мікрофотографія проби активного мулу, збільшення $40^x \cdot 10^x = 400^x$, представник багатоклітинних – коловертка

Можна побачити *Rotaria rotatoria*, типового представника нормально працюючого активного мулу, відсутні індикатори поганої роботи – *Rotaria neptunia*, *Callidina*.

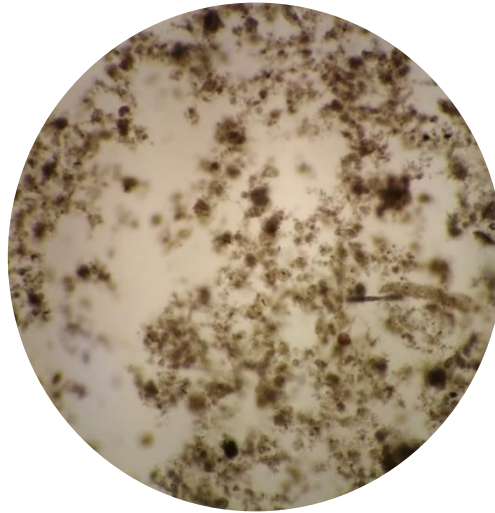


Рис. 3.5 - Мікрофотографія проби активного мулу, збільшення $20^x \cdot 10^x = 200^x$,
пластівці активного мулу

Опис активного мулу, згідно рис. 3.5:

1. Щільність та розмір пластівця: щільний, пластівці досить крупні.
2. Склад біоценозу:
 - найпростіші – інфузорії, раковинні корененіжки, джгутикові;
 - багатоклітинні - коловертки, хижаки.
3. Кількість гідробіонтів за п'ятибальною системою: 4, мікроорганізми рухливі, активні їх органи руху.
4. Сторонні об'єкти – відсутні.

За результатами візуального дослідження активний мул має стандартних представників гідробіонтів, їх різноманіття вказує на хорошу окисну здатність мулу, також розміри та щільність пластівців вказують на кількість та якість полісахаридного гелю, а отже хороші сорбційні властивості активного мулу.

3.2 Результати досліджень ефективності використання активного мулу для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики від органічних забруднюючих речовин

Спочатку було встановлено основні характеристики активного мулу: дозу мулу за масою та об'ємом, муловий індекс. Отримані результати дослідження дози мулу за об'ємом наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Доза активного мулу за об'ємом

| - | Проба 1 | Проба 2 | Середнє значення |
|------------------------------|---------|---------|------------------|
| $V_2, \text{см}^3$ | 251 | 251 | 251 |
| $V_1, \text{см}^3$ | 112 | 122 | 217 |
| $V, \text{см}^3/\text{дм}^3$ | 446,2 | 486 | 466,1 |

Далі було проаналізовано дозу активного мулу за масою, результати наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Доза активного мулу за масою

| - | Проба 1 | Проба 2 | Проба 3 | Середнє значення |
|---------------------------|---------|---------|---------|------------------|
| $a_1, \text{г}$ | 22,115 | 21,865 | 32,214 | - |
| $a_2, \text{г}$ | 22,358 | 22,086 | 32,457 | - |
| $a, \text{г}/\text{дм}^3$ | 4,7 | 4,42 | 4,86 | 4,66 |

Отримані дані дають можливість розрахунковим шляхом обчислити муловий індекс. З отриманих даних, а саме: доза мулу, отримана ваговим методом і становить $4,66 \text{ г}/\text{дм}^3$ та муловий індекс - $102 \text{ см}^3/\text{г}$ (таблиця 3.3), можна стверджувати, що це активний мул хорошої якості, адже, як відомо, муловий індекс нормально працюючого активного мулу становить $70\text{-}100 \text{ см}^3/\text{г}$, доза мулу має знаходитись в межах $2\text{-}7 \text{ г}/\text{дм}^3$.

Таблиця 3.3 Муловий індекс досліджуваного активного мулу

| - | Проба 1 | Проба 2 | Проба 3 | Середнє значення |
|------------------------------|---------|---------|---------|------------------|
| $a, \text{г}/\text{дм}^3$ | 4,42 | 4,7 | 4,86 | 4,66 |
| $V, \text{см}^3/\text{дм}^3$ | 446,2 | 486 | - | 466,1 |
| $I, \text{см}^3/\text{г}$ | 101 | 103 | - | 102 |

Після визначення основних характеристик активного мулу, було зроблено висновок, що активний мул відповідає всім вимогам для хорошої роботи споруд біологічного очищення і придатний для використання його в якості сорбенту.

Наступний етап досліджень стосувався безпосередньо здатності активного мулу як адсорбенту до попереднього адсорбційного очищення стічних вод целюлозно-паперових підприємств. Оцінка ефектів видалення забруднювачів базувалася на зниженні загального вмісту органічних речовин за показником ХСК. Результати наведено в таблиці 3.4, де К1-К3 - номери колб, які використовували в експерименті. На рис. 3.6 спостерігається зниження ХСК залежно від тривалості контакту з адсорбентом. З отриманих даних прослідковується, що найбільший ефект очищення за показником ХСК спостерігається при 3 годинах адсорбції при струшуванні в колбах з ХСК - 1350 мгО₂/дм³, проте при контакті протягом 2 годин значення відрізняється незначно - ХСК становить 1400 мгО₂/дм³. Для ефективної роботи всієї очисної технології доцільно брати середнє значення перебування у первинному відстійнику з камерою біосорбції – 2 години.

Таблиця 3.4 Показники ХСК стічної води в залежності від тривалості контакту в колбах з активним мулом

| - | Доза, г/дм ³ | Тривалість контакту, год | Об'єм мулу, см ³ | ХСК, мгО ₂ /дм ³ |
|---------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|
| Початкові зн. | 5 | 0 | - | 2000 |
| К1 | 2,07 | 1 | 29 | 1466 |
| К2 | 2,07 | 2 | 29 | 1400 |
| К3 | 2,02 | 3 | 29 | 1350 |

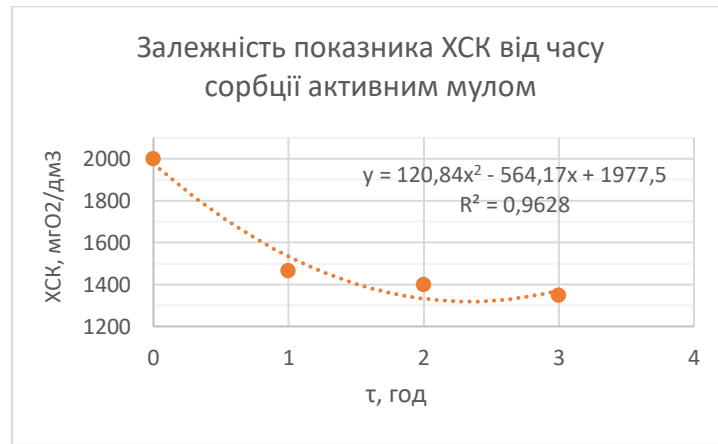


Рис. 3.6 - Графік залежності ХСК стічної води від тривалості її контакту з активним мулом

Наступним етапом дослідження було проведення аналізу ефектів очистки за ХСК залежно від доз активного мулу та активованого вугілля. За результатами дослідів раціональні дози активного мулу становлять 3-4 г/дм³.

Даний дослід був поставлений лише для оцінки ефектів очистки стічних вод за показником ХСК при використанні як адсорбенту активного мулу.

Результати наведено у таблиці 3.5, де:

V – об'єм відфільтрованого зразка очищеної стічної води, см³;

Таблиця 3.5 Залежність показників ХСК стічних вод від доз активного мулу

| | | | |
|--|------|------|------|
| Доза мулу, г/дм ³ | 2 | 3 | 4 |
| V, см ³ | 3 | 3 | 3 |
| ХСК, мгО ₂ /дм ³ | 1666 | 1000 | 1000 |

3.3 Результати досліджень ефективності використання активованого вугілля для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики

Для порівняння ефективності використання активованого вугілля в якості сорбенту було проведено аналогічні дослідження, як і у випадку з активним мулом. Оцінка ефектів видалення забруднювачів базувалася на зниженні загального вмісту органічних речовин аналогічно, як і в дослідях з активним мулом, тобто за показником ХСК. Результати наведено в таблиці 3.6, де К4-К6

номери колб, що використовували в експерименті, найнижчі значення також були досягнуті при струшуванні протягом 3 годин.

Таблиця 3.6 Показники ХСК стічних вод в залежності від тривалості контакту в колбах з активованим вугіллям

| № Колби | Доза, г/дм ³ | Час, год | ХСК, мгО ₂ /дм ³ |
|-------------------------|-------------------------|----------|--|
| К1 _{початкове} | 7 | 0 | 2000 |
| К4 | 2 | 1 | 1933 |
| К5 | 2 | 2 | 1900 |
| К6 | 2 | 3 | 1800 |

Для більш чіткого уявлення зниження забруднень, було побудовано графік залежності ХСК стічних вод від тривалості адсорбції активованим вугіллям, рис. 3.7.

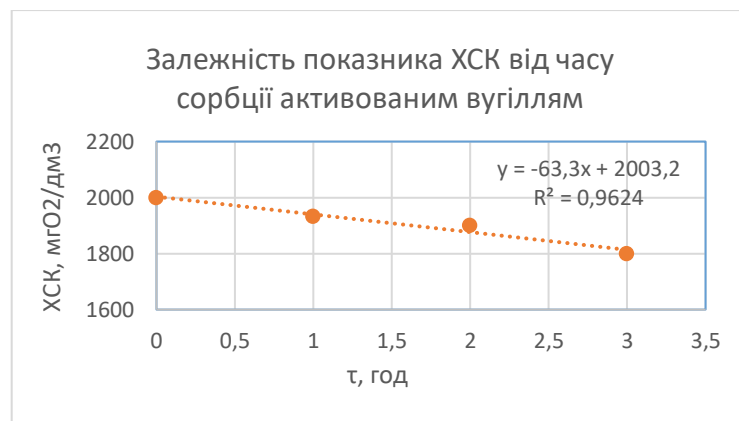


Рис.3.7 - Графік залежності ХСК стічних вод від тривалості адсорбції органічних речовин активованим вугіллям

3.4 Порівняння результатів, отриманих при використанні для очищення стічних вод картонно-паперової фабрики як адсорбентів активного мулу та активованого вугілля

Для порівняння отриманих результатів всі значення було об'єднано в загальну таблицю 3.7. Можна спостерігати, наскільки відрізняються ступені зниження ХСК залежно від адсорбенту, більш ефективно в даному випадку працює активний мул, наприклад, за 2 години сорбції з активним мулом ХСК знизилось до 1350 мгО₂/дм³, з активованим вугіллям – до 1900 мгО₂/дм³ від

початкового – $2000 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ Було підтверджено, що активний мул поводить себе краще як адсорбент на етапах попередньої очистки, за умови підвищеної концентрації забруднень активоване вугілля показує гірші результати сорбції. Це може бути пов'язано з тим, що забруднювачі на даному етапі досить крупні та засмічують пори вугілля і знижують поверхню для адсорбції.

Таблиця 3.7 Показники ХСК стічних вод в залежності від тривалості перебування в колбах з активованим вугіллям (АВ) та активним мулом (АМ)

| - | Доза АМ, $\text{г}/\text{дм}^3$ | Тривалість, год | Об'єм АМ, см^3 | Доза АВ, $\text{г}/\text{дм}^3$ | ХСК, $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$ |
|---------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| Початкові зн. | 7 | 0 | - | - | 2000 |
| К1 | 2,07 | 1 | 29 | - | 1466 |
| К2 | 2,07 | 2 | 29 | - | 1400 |
| К3 | 2,02 | 3 | 29 | - | 1350 |
| К4 | - | 1 | - | 2 | 1933 |
| К5 | - | 2 | - | 2 | 1900 |
| К6 | - | 3 | - | 2 | 1800 |

Виходячи з початкових значень ХСК стічної води та отриманих після застосування попередньої очистки, було обчислено ефекти очищення стічної води за формулою (2.5) для кожного із сорбентів, також на основі отриманих даних було побудовано графіки залежності ефектів очистки від тривалості адсорбції, зображені на рисунках 3.8 та 3.9. Ефекти з показником ХСК з використанням біосорбенту – АМ, досягали більше 30% при струшуванні 2 год, тоді як активоване вугілля показало ефекти для такої ж тривалості часу - лише до 10%. Очевидним є вибір біосорбенту в якості основного агента в процесі адсорбції органічних забруднень із стічних вод целюлозно-паперового підприємства.

Таблиця 3.8 Ефекти очистки стічних вод за показником ХСК

| № Колби | $E_{\text{акт мул}}, \%$ | № Колби | $E_{\text{акт вуг}}, \%$ |
|---------|--------------------------|---------|--------------------------|
| - | 0 | - | 0 |
| 1 | 26,7 | 4 | 3,35 |
| 2 | 30 | 5 | 5 |
| 3 | 32,5 | 6 | 10 |

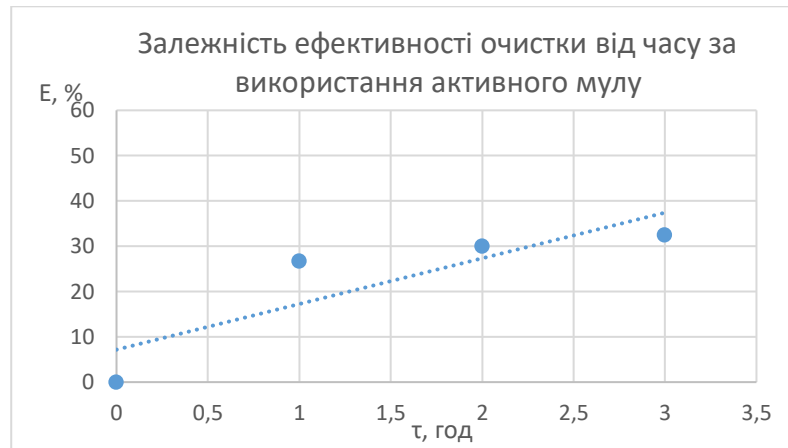


Рис. 3.8. - Динаміка зростання ефектів очищення стічних вод за використання в якості адсорбенту активного мулу

Динаміка зростання ефектів для порівнюваних адсорбентів має лінійний характер. Проте, вона більш різко зростає для активованого вугілля, це може бути пояснено тим, що спочатку крупні забруднювачі заважають процесу сорбції на активованому вугіллі проте, при їх поступовому видаленні з витратою відпрацьованого вугілля, більш пористі частинки одержують можливість активніше сорбувати дрібні забруднювачі, збільшується питома поверхня, адсорбовані волокна целюлози також проявляють сорбційні властивості.

Відсоток ступеня зниження ХСК стічної води все ж переважає для активного мулу - для досягнення 30 % ефекту очищення потрібно лише 2 години, тоді як навіть за 3 години активоване вугілля не змогло показати такі ж результати.

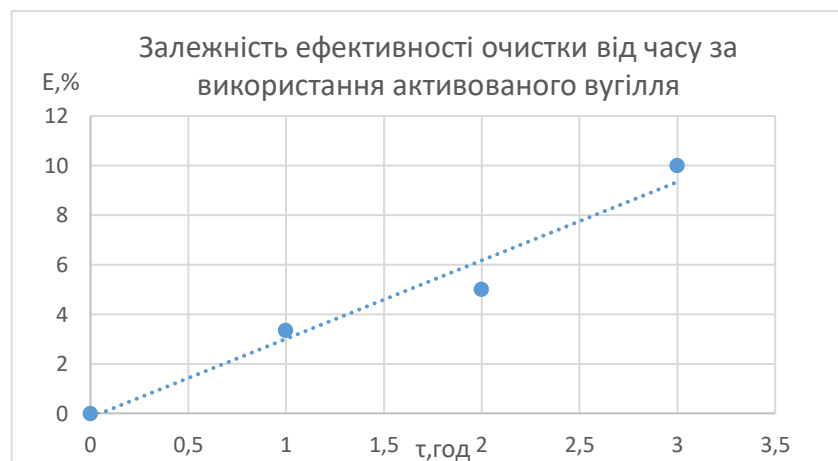


Рис.3.9 - Динаміка зростання ефектів очищення стічної води за використання активованого вугілля

Проведена серія досліджень підтверджує доцільність використання активного мулу в якості адсорбенту на очисних спорудах для попереднього очищення стічних вод підприємств целюлозно-паперової галузі. Муловий субстрат має велику питому площу поверхні ($650 - 900 \text{ м}^2/\text{г}$) - фактор, що визначає якість адсорбенту і забезпечує високу адсорбційну ємність при задовільній доступності сорбату до матеріалу. Проведені дослідження були спрямовані на пошук умов, які забезпечують хороший контакт зі стічними водами на нерухомому шарі адсорбенту. Було визначено, що оптимальними умовами є проведення адсорбції протягом 2 годин з дозою активного мулу $3-4 \text{ г/дм}^3$.

Для покращення сорбційних властивостей активного мулу, на прикладі вилучення іонів міді, цинку та нікелю з міських стічних вод Волгограду, пропонується проводити подальші дослідження з гранульованим та/або електрогенерованим мулом, дослідники Волгоградського архітектурно-будівельного університету підтвердили, що така обробка дозволяє підвищувати ефективність видалення забруднювачів і вже впроваджена на ряді промислових підприємств [38].

ВИСНОВКИ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ

Дослідження показали, що надлишковий активний мул має широкий спектр адсорбційної активності, оскільки більшість органічних забруднювачів затримується на його поверхні.

1. Встановлено хорошу якість активного мулу за візуальними показниками: характер пластівців мулу, наявність гідробіонтів, колір мулу, відсутність сторонніх включень в мулі.
2. Одержано характеристики активного мулу: доза мулу – $4,66 \text{ г/дм}^3$, муловий індекс – $102 \text{ см}^3/\text{г}$, що також підтверджують доцільність використання даного мулу в подальших дослідженнях та в якості адсорбенту для попередньої очистки стічних вод.
3. Проведено порівняння ефектів очистки стічних вод целюлозно-паперових підприємств від органічних забруднюючих речовин за показником ХСК двома видами адсорбентів - активованим вугіллям та активним мулом, встановлено що останній має більш високу ефективність при 2 годинах контакту за допомогою струшування, а саме 30%, тоді як активоване вугілля має показник – 10%.
4. На підставі аналізу літературних джерел запропоновано подальші покращення сорбційних властивостей методом гранулювання та електрогенерації.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ ПРИ НАУКОВО-ДОСЛІДНИХ РОБОТАХ

4.1 Загальні вимоги техніки безпеки при проведенні дослідних робіт в лабораторії

Дипломна робота передбачала проведення досліджень у лабораторії кафедри екобіотехнології та біоенергетики. Загальна організація роботи містила в собі охорону праці в лабораторії, яка покладається на керівника лабораторії. Керівник лабораторії організував навчання і провів інструктаж щодо техніки безпеки, з подальшим підписом журналу техніки безпеки. Організація навчання безпеки праці працюючих - за ДСТУ 7239:2011 [45].

Загальні вимоги, відповідно до правил безпеки, включають безпеку приміщень та зберігання реактивів. Приміщення лабораторії мають бути обладнані протипожежним інвентарем (пожежний рукав, вогнегасники). Відповідальним за протипожежний стан лабораторії призначається керівник лабораторії. У приміщенні лабораторії повинна бути розроблена і затверджена схема евакуації персоналу на випадок пожежі або інших надзвичайних ситуацій. Двері евакуаційних виходів повинні відкриватися назовні. Лабораторія повинна бути обладнана припливно-витяжною вентиляцією, мати водопровід, каналізацію, підведення газу та електроенергії, центральне опалення і гаряче водопостачання. Крім загальної вентиляції приміщення лабораторії повинні бути обладнані вентиляційними пристроями для відсмоктування повітря з витяжних шаф. Швидкість руху повітря в перерізі відкритих на 0,15 - 0,3 м стулок шафи повинна бути рівною близько 0,7 м/с і не менше 1,5 м/с під час проведення робіт з особливо шкідливими речовинами за ДСТУ Б А.3.2-12:2009 [46].

Кількість реактивів, легко займистих і горючих рідин, що знаходяться в приміщенні лабораторії мають бути в межах, встановлених добовою потребою цих речовин. Кожна посудина з хімічною речовиною повинна містити на поверхні спеціальну етикетку з чітким найменуванням речовини, що знаходиться в ній і зазначенням її концентрації. На посудинах з отруйними

сипучими речовинами чи розчинами, крім того, повинен бути напис "отрута". Всі отруйні речовини повинні зберігатися в металевому сейфі. Отруйні речовини повинні видаватися для роботи за письмовим дозволом начальника лабораторії. На витрачену кількість отруйних речовин повинен складатися акт.

Вимоги безпеки перед початком роботи включають алгоритм дій націлений на безпечність подальшої роботи. Спочатку відбувається допуск в лабораторію для подальшої роботи, він відкритий лише за наявності таких ЗІЗ (засобів індивідуального захисту), як халат лабораторний, бажано бавовняний, захисні гумові рукавички, окуляри захисні (зазвичай пластикові). До початку роботи потрібно перевірити стан робочого місця, інвентарю, а також чистоту робочого місця, одягнути відповідний спецодяг. Включити припливно-витяжну вентиляцію за 30 хв перед початком роботи.

Вже під час досліджень необхідно виконувати тільки ту роботу, яку доручив керівник лабораторії. Роботи з підвищеною небезпекою, здійснення робіт в нічний та вечірній час в лабораторії має знаходитися не менше двох осіб, при цьому один призначається старшим. Забороняється проведення робіт з концентрованими кислотами і лугами без захисних пристосувань (окуляри, рукавички).

При перемішуванні концентрованих розчинів їдких лугів необхідно надягати захисні окуляри, а при великих кількостях цих розчинів – також рукавички з гуми та прогумований фартух. Концентровані азотна, сірчана і соляна кислоти повинні зберігатися в лабораторіях в спеціальному скляному посуді, що містить товсті стінки. Також цей посуд повинен мати місткість до 2 літрів, зберігатись на спеціальних піддонах у витяжній шафі. Для склянок з азотною кислотою слід у лабораторії повинен бути спеціальний ящик з нержавіючої сталі. Їдкі рідини (луги, кислоти) слід розливати за допомогою скляних сифонів що містять грушу або інших, будь-яких нагнітальних пристроїв.

Розлив концентрованих азотної, сірчаної та соляної кислот і робота з ними повинні проводитися тільки при ввімкненій тязі у витяжній шафі. При цьому дверцята витяжних шаф повинні бути по можливості прикриті. Робота з

перенесення лугів і кислот виконується особами, спеціально навченими, при цьому вони повинні дотримуватися таких вимог:

- перенесення кислот однією людиною дозволяється у відповідній скляній тарі місткістю не більше 5 літрів у спеціальних кошиках або відрах.
- бутлі ємністю понад 5 літрів з кислотами і розчинами лугів повинні поміщатися в міцні кошики, причому вільні проміжки заповнюються соломною або стружкою і переносяться двома працівниками.

У місцях зберігання азотної кислоти не можна допускати скупчення пилу та інших займистих речовин [47]. При розведенні сірчаної кислоти її слід повільно доливати в воду. Додавання води в кислоту категорично забороняється. Цю операцію слід проводити в порцелянових склянках, тому що вона супроводжується сильним нагріванням. Застосування в якості сифона гумових шлангів для переливання концентрованих кислот забороняється. Абсолютно заборонено набирати луги та кислоти в піпетки за допомогою рота. Для здійснення набору слід використовувати гумову грушу. Злив відпрацьованої кислоти або лугу в каналізацію допускається тільки після попередньої нейтралізації.

Також потрібно звернути увагу на вимоги безпеки в аварійних ситуаціях. Якщо луг чи кислота, буде випадково пролита, потрібно спочатку засипати місце розливу піском, для того щоб він ввібрав розчин. Потім потрібно прибрати пісок та місце, де була розлита їдка речовина, луг засипається вапном або содою, після чого місце розливу замивають водою і насухо витирають. У випадку хімічного опіку місце, де сталося ураження потрібно відразу ж промити великою кількістю проточної холодної води, можна з під крана, з гумового шлангу чи відра протягом 20 хв. У разі потрапляння кислоти чи лугу на шкіру через шар одягу, то спочатку треба змити їдку речовину водою з шару одягу, після чого промити безпосередньо шкіру.

Якщо на тіло людини потрапила сірчана кислота у вигляді твердої речовини потрібно прибрати її шматочком тканини чи сухою ватою, а потім місце, що було уражено ретельно промити проточною водою. Потрібно враховувати, що вода не

змиває повністю їдку речовину при хімічному опіці, саме тому після промивання уражене місце необхідно обробити розчином питної соди, у пропорції - одна чайна ложка соди на склянку води.

У випадку попадання бризок лугу чи його парів в очі і порожнину рота потрібно промити уражені місця великою кількістю води, а тільки потім застосувати промивання розчином борної кислоти. При попаданні лугу чи кислоти в стравохід терміново викликати швидку допомогу. В таких небезпечних ситуаціях заборонено промивати шлунок водою. Доцільніше прийняти яєчний білок, молоко, розчинений крохмаль або рослинне масло.

Після закінчення робочого дня кожен працівник лабораторії зобов'язаний перевірити і привести до ладу своє робоче місце, прилади і апарати, відключити вентиляцію, перевірити закриття кранів газових пальників, всіх електронагрівальних приладів, закриття водяних кранів, вікон. Перевірити, чи не залишилося неприбраним промасленим дрантя (ганчірок). Відключити освітлення.

4.2 Умови безпечного виконання гідрохімічного аналізу активного мулу

Гідрохімічний аналіз за методикою виконується гідробіологом, хіміком або лаборантом, які отримали спеціальну кваліфікацію, котрі оволоділи технікою гідрохімічного аналізу і прийомами роботи з активним мулом. При виконанні гідрохімічних аналізів необхідно дотримуватись вимог техніки безпеки при роботі з хімічними реактивами згідно з ДСТУ Б А.3.2-12:2009, а також дотримуватися антисептичні запобіжні заходи при роботі з активним мулом, який містить потенційно патогенні організми. В активному мулі зустрічаються збудники таких смертельно небезпечних інфекційних захворювань як дизентерія, поліомієліт, гепатити А і В. Активний мул містить збудників паразитарних і глистових захворювань.

На підставі даних багаторічної міжнародної статистики травматизму, споруди очищення стічних вод відносяться до небезпечного виробництва. При відборі проб з каналізаційних систем, відстійників, на насосних станціях та на очисних спорудах необхідно пам'ятати наступне:

- а) в каналізаційних системах існує небезпека вибухів, через утворювані в них газові суміші;
- б) існує небезпека отруєння отруйними газами, наприклад сірководнем (H_2S), чадним газом, метаном, парами ефіру, бензину, що потрапляють в каналізацію зі стічними водами;
- в) можна задихнутися від нестачі кисню;
- г) можна заразитися через присутність в стічних водах патогенних організмів (збудників інфекційних і паразитарних захворювань), а також яєць гельмінтів;
- д) зони відбору проб можуть бути підвищено запилені пилоутворювальними реагентами (сірчаноокислий алюміній, хлорне залізо, негашене вапно, їдкий натр);
- ж) існує небезпека отримання травм в результаті падіння на слизькій поверхні;
- і) існує небезпека потонути, в цьому відношенні особливо небезпечно падіння в аеротенк, так як вода в ньому насичена киснем та існують турбулентні потоки;

На очисних спорудах відбір проб здійснюється бригадою з двох чоловік, які пройшли інструктаж з техніки безпеки і методології відбору проб. Персонал, який відбирає проби активного мулу, опади, стічні води, повинен бути одягнений і взутий в спеціальний одяг, для захисту рук від контакту зі стічною водою необхідно використовувати гумові рукавички. Відбір проб здійснюється з огорожених і маркованих майданчиків. Місця відбору проб повинні бути достатньо освітлені, на майданчиках відбору проб необхідно регулярно проводити заходи щодо ліквідації слизьких ділянок.

У небезпечних місцях в нічний час повинні горіти червоні сигнальні лампи. Пробовідбірник повинен мати аптечку надання першої допомоги у разі небезпечних випадків: поранення, отруєння, попадання хімічних речовин в очі та на шкіру тощо. Персонал, що працює в умовах, де є ймовірність контакту зі

стічними водами, повинен найсуворішим чином дотримуватися правил особистої гігієни. При відборі проб слід уникати потрапляння піни (присутньої в аеротенках та на поверхні відстійників, що розноситься вітром) на одяг, руки, в очі, так як в піні концентруються яйця паразитів, гельмінтів. Профілактично пробовідбірник і персонал, що працює з активним мулом, повинен приймати антигельмінтні препарати. Після відбору проб слід ретельно мити руки водою з миючим засобом; протирати руки 96% розчином етилового спирту [47].

Робота з активним мулом в лабораторії має такі особливості: зіткнення з потенційно забрудненими матеріалами (стічні води, активний мул); можливість отримання опіків при роботі з лугами і кислотами, можливість порізів та зараження крові через рани; можливість опіків і пошкоджень при роботі з обладнанням (сушильна шафа, центрифуги тощо). Тому при роботі з активним мулом слід дотримуватися додаткових застережних заходів:

- працювати в спецодязі;
- стежити за станом шкіри на обличчі і руках, рани змащувати йодом;
- не допускати розбризкування або попадання стічних вод на руки, поверхню робочого місця, обладнання, одяг;
- користуватися гумовими рукавичками, ретельно прибирати і витирати робоче місце, дезінфікувати руки спиртом після роботи;
- мити руки дезінфікуючим милом перед кожним прийомом води і їжі;
- приймати їжу тільки в спеціально відведеному для цієї мети приміщенні;
- не чіпати руками під час роботи з активним мулом губи, ніс, очі;
- не брати піпетки і мікропіпетки в рот, при відборі піпеткою стічних вод або активного мулу використовувати груші.

Заходи проти розсіювання потенційно заразного матеріалу з лабораторії в навколишнє середовище: фільтрувальна папір і вата, що їх вживають в лабораторії при роботі зі стічними водами, активним мулом повинні зберігатися перед утилізацією в спеціальній герметичній посуді, стерилізуватися в сушильній шафі при температурі 105 ° С протягом години [48].

4.3 Пожежна безпека та електробезпека

Електробезпека при роботі з електроустановками забезпечується за ДСТУ 7237:2011. Приміщення лабораторії повинно відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 8828:2019 і мати засоби пожежогасіння згідно з ДСТУ 4490:2005 [49]. Особи, що перебувають та/або працюють в лабораторії, обов'язково мають дотримуватися правил пожежної безпеки, знати розташування засобів пожежогасіння, що належать до первинних. Допуск до роботи проходять всі працівники лабораторії, допуск відбувається тільки після проходження протипожежного інструктажу. При зміні специфіки роботи працівники проходять додаткове навчання з попередження і гасіння можливих пожеж в тому порядку, який передбачений керівництвом лабораторії.

У лабораторії на видному і доступному місці повинна знаходитися аптечка, яка містить необхідні медикаменти для надання першої медичної допомоги. В середині приміщення на місці, що добре помітне, вивішуються таблички, в яких зазначаються номер телефону для виклику пожежної служби та інструкції щодо заходів пожежної безпеки. На такому ж місці має бути розміщений план евакуації у випадку пожежі, на додаток розробляється інструкція, де визначено дії персоналу лабораторії для забезпечення швидкої та безпечної евакуації людей. Дана інструкція вимагає проведення практичних тренувань всіх задіяних в процес евакуації працівників, періодичністю раз на півріччя [50]. Працівники, що перебувають на території лабораторії, зобов'язані дотримуватися всіх стандартів, норм і правил відповідно до вимог пожежної безпеки затверджених в установленому порядку, також всі вони зобов'язані дотримуватися і підтримувати протипожежний режим. Мають виконуватись заходи обережності при користуванні електроприладами (комп'ютери, витяжні шафи, електроплитки, електрочайники), іншими небезпечними в пожежному відношенні речовинами, матеріалами та обладнанням. Електроустановки повинні монтуватися і експлуатуватися відповідно до правил експлуатації електроустановок споживачів, правил улаштування електроустановок, правил

техніки безпеки при експлуатації електроустановок споживачів та інших нормативних документів [47].

Після завершення робочого часу в лабораторії, коли буде відсутній черговий персонал, мають бути знеструмлені електроустановки і побутові електроприлади що знаходяться в даному приміщенні. Виняток становлять установки пожежогасіння і протипожежного водопостачання, пожежна та охоронно-пожежна сигналізація, вони мають залишатися під напругою, як частина забезпечення пожежної безпеки. Лише у випадках коли прилади потребують напругу через їх функціональне призначення та/або це передбачено вимогами інструкції по експлуатації, дані вироби можуть залишатися під напругою.

Під заборону по експлуатації електроприладів також підлягають наступні пункти: використання приймачів електричної енергії в умовах, що не відповідають наданим вимогам інструкції від виробника, або мають несправності, зазначені в інструкції по експлуатації, як ті, що можуть призвести до виникнення пожежі, а також використовувати електродроти та кабелі, що мають пошкодження або втратили свої захисні шари – ізоляцію. Також забороняється використання несправних чи пошкоджених рубильників, розеток чи інших електроустановочних виробів. Заборонено застосовувати в лабораторіях нестандартне/саморобне електронагрівальне обладнання, використовувати некалібровані, плавкі вставки. Під заборону потрапляють також саморобні апарати для захисту від перевантаження чи короткого замикання.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз літературних джерел щодо очищення стічних вод від різних забруднюючих речовин методом адсорбції для проведення експериментальних досліджень по розробці технології попереднього очищення стічних вод; Розглянуто характеристику стічних вод целюлозно-паперових підприємств, переважаюча частка забруднюючих речовин представлена органічними сполуками, що утворюють високі значення ХСК – від 1000 до 7000 мг/дм³, БСК₅ - від 500 мг/дм³, завислі речовини - від 500 до 2000 мг/дм³.
2. Проведено аналіз сучасних технологій очистки стічних вод методом адсорбції для проведення експериментальних досліджень по розробці ефективної, економічної, надійної в експлуатації технології попереднього очищення стічних вод, підібрано технологію, яка передбачає використання первинного відстійника з камерою біосорбції.
3. Встановлено можливість використання сорбційного методу та різних адсорбентів для попереднього очищення стічних вод до біологічної стадії.
4. Теоретично встановлено можливість використання вторинної сировини біологічної стадії очистки - надлишкового активного мулу в якості адсорбційного матеріалу: питома поверхня - $1,8 \cdot 10^2$ м²/кг (650-900 м²/г), насипна щільність - 880 кг/м³, розмір часточок - $\leq 0,5$ мм. На підставі експериментальних досліджень було встановлено раціональні параметри проведення процесу адсорбції у первинному відстійнику: 2 години, постійне перемішування, доза активного мулу 4,66 г/дм³.
5. Експериментально підтверджено можливість попередньо очищати стічні води адсорбційним методом. Отримано ефекти попереднього очищення стічних вод целюлозно-паперового підприємства методом адсорбції з використанням активного мулу як адсорбенту за показником ХСК до 30%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hubbe, M. A Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities / Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghigat, F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M., and Elliott, A. // *BioRes.* 2016. - 11(3). - 7953-8091.
2. Ashrafi, O., Yerushalmi, L., & Haghigat, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission // *Journal of Environmental Management.* 2015.- V. 158.- 146–157.
3. Вольф І.В., Ткаченко Н.І. Хімія і мікробіологія природних та стічних вод. В. ЛГУ, 1973. 1-239.
4. Tielbaard, M., Wilson, T, Feldbaumer, E., and Driessen, W. Full-scale anaerobic treatment experiences with pulp mill evaporator condensates // *Proc. TAPPI Environmental Conf., TAPPI Press, Atlanta, 2002.*
5. Singh, P., and Srivastava, A. Enzymatic colour removal of pulp and paper mill effluent by different fungal strains // *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 2014.- 5(3).- 773-783.
6. Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., and Sillanpää, M. E. T. (2010). “Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study,” *Desalination* 255, 179-187.
7. Environmental biotreatment : technologies for air, water, soil, and waste. by Catherine N Mulligan. eBook : Document. English. 2002. Rockville, MD : Government Institutes, Maryland, United States.
8. Петрук В. Г. Природоохоронні технології. Навчальний посібник. Ч.2 : Методи очищення стічних вод / [Петрук В. Г., Северин Л. І., Васильківський І. В., Безвозюк І. І.] – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 258 с.
9. Naoyuki KISHIMOTO Treatment of Paper and Pulp Mill Wastewater by Ozonation Combined with Electrolysis / Takahiro NAKAGAWA, Hirokazu OKADA, Hiroshi

- MIZUTANI // Journal of Water and Environment Technology, 2010.- Volume 8.- Issue 2. - 99-109.
10. Leo Habets; Willie Driessen Anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents – status quo and new developments Water Sci Technol, 2007.- 55 (6).- 223–230.
 11. Curtis W. Bryant Updating a model of pulp and paper wastewater treatment in a partial-mix aerated stabilization basin system // Water Sci Technol, 2010.- 62 (6).- 1248–1255.
 12. A. Schnell Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents — II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish / P.V. Hodson, P. Steel, H. Melcer, J. H. Carey // Water Research, 2000.- V. 34(2).- P. 501-509.
 13. Dubeski C.V. Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors / Branion, R.M.R., Lo, K.V. // J. Environ. Sci. Health. 2001.- V. 36.- 1245-1255.
 14. Judd, S. The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment // Elsevier, Oxford, UK, 2001.
 15. W. De los Santos Ramosa, T. Poznyaka, I. Chairez I. Córdova Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation Journal of Hazardous Materials Volume 169, Issues 1–3, 30 September 2009, Pages 428-434.
 16. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2 – Калуга: Издательство Н.Бочкаревой, 2003. – 884с.
 17. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія / Л. А. Саблій. – Рівне : НУВГП, 2013. – 291 с.
 18. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути усовершенствования Вертинский А.П. Инновации и инвестиции издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Русайнс" (Москва) Номер: 11 Год: 2019 Страницы: 257-261.
 19. Екимова Л.П. Сущность и методы проведения адсорбции. Требования и характеристики адсорбентов. Устройство и принцип действия адсорберов» по

- предмету: « Процессы и аппараты нефтегазопереработки» для учащихся специальности 3925002 « Технология переработки нефти и газа»
20. Shaveta Kakkar Anju Malik Sanjeev Gupta Treatment of pulp and paper mill effluent using low cost adsorbents: An overview // Journal of Applied and Natural Science, 2018.- 10 (2).- 695 – 704.
 21. Qiu, H. Critical review in adsorption kinetic models / Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Weiming ZHANG, Quan-xing ZHANG // UnivSci A, 2009.- 10(5).- 716-724.
 22. Devi, R., V. Singh and A. Kumar COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avocado peel carbon // Biores. Technol., 2009.- 99.- 1853-1861.
 23. Ansari, R. and Mosayebzadeh, Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole // J. Iran. Chem. Soc., 2010.- 7.- 339–350.
 24. Nadeem, M., A. Mahmood, S.A. Shahid, S.S. Shah, A.M. Khalid and G. McKay Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents // J. Hazard. Mat., 2006.- B138.- 604-611.
 25. Kulkarni, S.J., Dhokpande S. R. and Kware J.P Studies on flyash as an adsorbent for removal of various pollutants from wastewater // International Journal of Engineering research & Technology, 2013.- 2 (5).- 1190-1195.
 26. Gulnaz, O., Kaya, A., & Dincer, S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye // Journal of Hazardous Materials, 2006.- 134(1-3).- 190–196.
 27. Дрегуло Андрей Михайлович. Проблемы эколого-химической детоксикации активного ила и его использование в биологической очистке сточных вод диссертация кандидата биологических наук: 03.02.08 / Дрегуло Андрей Михайлович [Место защиты: Петрозаводский государственный университет].- Петрозаводск, 2015.- 144 с.
 28. Upadhye, G.C. and Yamgar, R.S. Analytical study of agricultural waste as nonconventional low cost adsorbent removal of dyes from aqueous solutions. International // Journal of Chemical Studies, 2016.- 4(1).- 128-133.

29. Hossein Zare Hamid Heydarzade Mosatafa Rahimnejad Ali Tardast Meysam Seyfi Seyed Mohsen Peyghambarzadeh Dried activated sludge as an appropriate biosorbent for removal of copper (II) ions // *Arabian Journal of Chemistry*, Nov. 2015.- Volume 8, Issue 6.- Pages 858-864.
30. Yuan, D., Wang, Y., & Qian, X. Variations of internal structure and moisture distribution in activated sludge with stratified extracellular polymeric substances extraction // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017.- 116, 1–9.
31. Fish W. *Aquat. Sci. Techol.*/W. Fish, F.M.M.Morel, *Can J. Fish* //– 1983.-№40.- P.1270.
32. Sriwiriyarat, T., & Jangkorn, S. Evaluation of waste activated sludge as a coagulant aid for the treatment of industrial wastewater containing mixed surfactants // *Journal of Environmental Science and Health*, 2009.- Part A, 44(5).- 507–514.
33. Yuhao Zhou Huaili Zheng Waste activated sludge dewatering properties of an original hydrophobically modified polyacrylamide containing a cationic microblock structure / Baoyu Gao Yingpeng Gu, Xiang Li, Bingzhi Liu and Andrea Mavarro Jiménez // *The Royal Society of Chemistry*, 2017.- 7.- 28733-28745.
34. Di Donato Recent advances in the study of marine microbial biofilm: from the involvement of quorum sensing in its production up to biotechnological application of the polysaccharide fractions / P., Poli, A., Taurisano, V., Abbamondi, G.R., Nicolaus, B., Tommonaro, G. // *J. Marine Sci. Eng*, 2016.- 4.- 34-39.
35. Tansel, B. Morphology, composition and aggregation mechanisms of soft bioflocs in marine snow and activated sludge: A comparative review // *Journal of Environmental Management*, 2018.- 205.- 231–243.
36. Liu, Y., & Fang, H. H. P. Influences of Extracellular Polymeric Substances (EPS) on Flocculation, Settling, and Dewatering of Activated Sludge // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2003.- 33(3).- 237–273.
37. Bennoit H, Schuster C. Improvement of separation processes in waste water treatment by controlling the sludge properties// *STZ Meschede*, 2001.
38. Е.В. Москвичева, А.А. Войтюк, Э.П. Доскина, Д.О. Игнаткина, Ю.Ю. Юрьев, Д.В. Щитов Совершенствование технологии очистки городских сточных вод

- с использованием сорбента на основе избыточного активного ила
Инженерный вестник Дона. 2015. №2, т.2. С. 23-28.
39. Шабиев Р. О., Смолин А. С., Кожевников Ю. С., Ковернинский И. Н. ХИМИЯ БУМАГИ: ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ И ОБЕЗВОЖИВАЮЩИХ ДОБАВОК // Химия растительного сырья, 2014. № 4. С. 263-270. URL: <http://journal.asu.ru/cw/article/view/jcprm.201404383>.
 40. ДСТУ-Н Б В.1.1–27 Будівельна кліматологія. [Дата введення 2011-11-01]. / Мінрегіонбуд України. – К.: Укрархбудінформ, 2011. – 123 с.
 41. Кузнецов, А.Е. Прикладная экобиотехнология [Текст]: учебное пособие / А.Е. Кузнецов [и др.], - 2 – е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 57-63 с.
 42. Жмур, Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками [Текст]/ Н.С. Жмур – М.:АКВАРОС, 2003. – 512 с.
 43. Л. А. Кутикова. 1984 г. Фауна аэротенков (Атлас). Л., Наука, 1984. 264 с.
 44. Встряхиватель лабораторный US-1350O [ел. ресурс] – url:
<http://www.tehnocom.ru/product.phtml?uid=B00120043976>
 45. ДСТУ 7239:2011 Система стандартів безпеки праці. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація.[Чинний від 2011-08-01].К. Держспоживстандарт України, 2011. 10 с.
 46. ДСТУ Б А.3.2-12:2009 Система стандартів безпеки праці. Системи вентиляційні. Загальні вимоги [Чинний від 2010-08-01] Київ. Мінрегіонбуд України, 2009.13 с.
 47. Крюковська О.А., Левчук К.О. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей) під редакцією к.т.н., доцента Толока А.О.: Навч. посібник. 2011. – 230 с.
 48. ПНД Ф СБ 14.1.92-96 Методы санитарно-биологического контроля. Методическое руководство по гидробиологическому контролю нитчатых микроорганизмов активного ила [Дата введения: 25.10.1996] М. Государственный комитет по охране окружающей среды, 1996. 40 с.

49.ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека.

Загальні вимоги та номенклатура видів захисту .[Чинний від 2011-08-01].К.

Держспоживстандарт України, 2011. 9 с.

50.ДСТУ Б В.2.2-29:2011 Будівлі підприємств. Параметри. [Чинний з 01-12-2012].Мінрегіон України, К: 2012. 12 с.